

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MÁRCIO CRISTIANO VARGAS MARASCHIN

AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE FIBRAS DE POLIPROPILENO DO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO COMO AGENTE DE CONTENÇÃO DE
PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO

CURITIBA

2015

MÁRCIO CRISTIANO VARGAS MARASCHIN

AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE FIBRAS DE POLIPROPILENO DO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO COMO AGENTE DE CONTENÇÃO DE
PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora Prof^a. Dr^a. Regina Weinschutz
Coorientador Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias

CURITIBA

2015

M311a

Maraschin, Márcio Cristiano Vargas

Avaliação do resíduo de fibras de polipropileno do processo de fabricação de não tecido como agente de contenção de petróleo e óleo de xisto/ Márcio Cristiano Vargas Maraschin. – Curitiba, 2015.

111 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - SENAI; Universidade de Stuttgart; Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2015.

Orientador: Regina Weinschutz – Co-orientador: Alvaro Luiz Mathias.

Bibliografia: p. 104-111.

1. Sorção. 2. Polipropileno - Resíduos. 3. Derramamento de petróleo. I. Universidade Federal do Paraná. II. SENAI. III. Universidade de Stuttgart. IV. Weinschutz, Regina. V. Mathias, Alvaro Luiz. VI. Título.

CDD: 363.73828

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCIO CRISTIANO VARGAS MARASCHIN

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE FIBRAS DE POLIPROPILENO DO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO COMO AGENTE DE CONTENÇÃO DE PETRÓLEO E
ÓLEO DE XISTO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de
Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI/PR e a
Universität Stuttgart, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:


Prof^a. Dr^a. REGINA WEINSCHUTZ
UFPR/PPGMAUI


Prof^a. Dr^a. REGINA MARIA MATOS JORGE
UFPR/PPGMAUI


Prof^a. Dr^a. ELAINE VOSNIAK TAKESHITA
UFPR/DEQ


Prof. Dr. ALVARO LUIZ MATHIAS
UFPR/PPGMAUI


Prof^a. Dr^a. MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE
Coordenadora do PPGMAUI/TC/UFPR

Curitiba, 27 de outubro de 2015.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar saúde, família, amigos, trabalho e estudo.

À minha filha Lara, que durante o período do Mestrado veio ao mundo para me alegrar.

À minha esposa Letícia por estar sempre me incentivando na finalização deste trabalho.

À meus pais, pelo incentivo e ensinamentos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Regina Weinschutz, pelo acompanhamento, orientação e amizade.

Ao coorientador Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias pelo apoio e dedicação.

Aos amigos e companheiros do Mestrado, que viveram e compartilharam todos os momentos deste curso; pelo apoio, amizade, carinho e atenção.

À MSc. Regina Cruz e à MSc. Ithiara Dalponte pela ajuda nas análises e as amigas Mariana Druszczyk e Gleiciane Carvalho pela ajuda técnica no trabalho.

À unidade da Petrobrás da refinaria Getúlio Vargas – REPAR, por ceder amostra de petróleo e à unidade da Petrobras – PETROSIX, por ceder amostra de óleo de xisto.

Aos professores envolvidos que se empenharam para que o Curso Internacional na Alemanha se realizasse.

Ao DAAD pela bolsa concedida para a realização do Curso de Extensão.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças da Deus,
não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

RESUMO

A contenção de petróleo e de óleo de xisto se faz necessária para evitar maiores danos ao meio ambiente. Essa operação pode ser realizada com uso de material sorvente. Alguns sorventes constituídos de polipropileno são usados na contenção de óleos por possuírem características oleofílicas e hidrofóbicas. Fibras de polipropileno podem ser obtidas pelo processo de derretimento por fluxo de ar quente (*meltblown*) e sua trama ser usada para produzir não tecido comumente aplicado como sorvente em fraldas. As sobras geradas geralmente são destinadas para reciclagem na produção de baldes, vassouras, potes entre outros materiais plásticos. Esse estudo contribuiu para valorizar esse resíduo como material sorvente de petróleo e óleo de xisto com potencial uso para casos de derramamentos. Por análise de microscopia do resíduo, as fibras apresentaram superfície não uniforme com variação do diâmetro das fibras e diferenças entre a disposição das tramas possuindo morfologia de aspecto visual rugoso. O teor de umidade e da hidrofobicidade no resíduo *in natura* foram de 0,11% e 99,56%, respectivamente, sendo resultados satisfatórios de acordo com as normas ABCP M 1 e ASTM 726-12. A avaliação do desempenho de sorção do resíduo gerado foi realizada laboratorialmente em meio estático e aquoso bem como dinâmico aquoso. A capacidade de sorção foi calculada pela diferença de massa inicial e após a sorção, proposta pela norma ASTM 726-12. Nos ensaios realizados, o sistema que apresentou melhor desempenho foi o estático seco, atingindo as capacidades de sorção do petróleo e óleo de xisto em 28,2 e 22,9 g.g⁻¹, respectivamente. Em todos os ensaios, a capacidade de sorção aumentou à medida que se manteve o sorvente e o sorvato em contato por um período maior. Os ensaios em coluna de leito fixo, recheado com o resíduo sobreposto na forma livre, foram utilizados para a verificação da capacidade de limpeza de águas contaminadas. A preparação das misturas óleo e água deionizada foram na proporção de 1:7 sendo os resultados determinados por cromatografia gasosa. O recheio da coluna apresentou saturação no mecanismo de limpeza ao transcorrer cada intervalo de coleta de amostra. As correntes de saída inicial para a mistura petróleo e água apresentou redução de 99% da concentração de BTEX e para a mistura óleo de xisto e água apresentou redução de 97%. Os ensaios realizados com o resíduo de polipropileno demonstraram a possibilidade de aplicação como um material sorvente para mitigação em derramamentos de petróleo e óleo de xisto.

Palavras-chave: sorção, *meltblown*, derramamento de petróleo.

ABSTRACT

The containment of oil and shale oil is needed to prevent further damage to the environment. This operation can be performed using a sorbent material. Some sorbents made of polypropylene are used as barriers to oil spills because of their oilphilic and hydrophobic characteristics. Polypropylene fibers can be obtained by a hot air flow melting process (meltblown) and its frame can be used to produce nonwoven, commonly used in diapers as a sorbent. The wastes generated generally are meant for recycling in the production of buckets, brooms, pots and other plastic materials. This study contributed to value that waste as a sorbent soil and shale soil material with potential use in case of spills. The microscope analysis of the residue revealed uneven surface fibers with diameter variation and differences on the layout of the plots furthermore with a morphology of rough visual aspect. The moisture content and the residue hydrophobicity in nature were 0.11% and 99.56%, respectively, these results are considered satisfactory by the ABCP M1 and ASTM 726-12 standards. The evaluation of the waste sorption performance was carried out in laboratory in a static and aqueous medium and in a dynamic and aqueous medium. The sorption capacity was calculated by the difference between the initial mass and after sorption mass, proposed by ASTM 726-12. In the performed tests, the system with the best performance was the static and dry, reaching the oil and shale oil sorption capacity of 28.2 and 22.9 g.g⁻¹, respectively. In all tests, the sorption capacity increased as the sorbent and the sorvato contact were maintained for a longer period. The fixed-bed column tests, filled with residue in free form, were used for verification of the ability of cleaning contaminated water. The oil and deionized water mixtures were prepared in ratio of 1:7 and the results were determined by gas chromatography. The filling of the column were saturated in the cleaning mechanism for each sample collection interval. The initial output flow for oil and water mixture showed 99% reduction in the concentration of BTEX and for the mixture of shale oil and water a decreased of 97%. The tests conducted in this study with polypropylene residue demonstrated the possibility of its application as a sorbent material for mitigation of oil and shale oil spills.

Key-words: sorption, meltblown, oil spill.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FORMAÇÃO DO POLIPROPILENO	19
FIGURA 2 – FORMAS ESTRUTURAIS DO POLIPROPILENO: (a) ISOTÁTICO, (b) SINDIOTÁTICO E (c) ATÁTICO.....	20
FIGURA 3 – PROCESSO SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DE POLIPROPILENO PELO MÉTODO <i>SPHERIPOL</i>	22
FIGURA 4 – PROCESSO SIMPLIFICADO SPUNBONDED	25
FIGURA 5 – PROCESSO SIMPLIFICADO MELTBLOWN.....	25
FIGURA 6 – LINHA DE FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO	27
FIGURA 7 – RESÍDUO GERADO DURANTE SETUP OU PARADA DE MÁQUINA	27
FIGURA 8 – ACONDICINAMENTO DO RESÍDUO EM ESTUDO.....	28
FIGURA 9 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	29
FIGURA 10 – RESÍDUO DE <i>MELTBLOWN</i>	53
FIGURA 11 – CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS EM FORMATO CIRCULAR	54
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DOS ENSAIOS	55
FIGURA 13 – VISCOSÍMETRO ACOPLADO AO BANHO TERMOSTÁTICO	58
FIGURA 14 – AMOSTRAS.....	60
FIGURA 15 – SEPARADORES EM ALUMÍNIO	61
FIGURA 16 – ÓLEO SEPARADO DURANTE PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO	61
FIGURA 17 – AMOSTRAS PARA ENSAIO DE SORÇÃO COM O ÓLEO DE XISTO	62
FIGURA 18 – (A) ESQUEMA DE MONTAGEM PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA POR DESTILAÇÃO ASTM D95-99; (B) COLETOR PARA RETENÇÃO DE ÁGUA; (C) PORÇÃO DE AMOSTRA PARA DESTILAÇÃO.	65
FIGURA 19 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PURIFICAÇÃO DA ÁGUA: (A) ESQUEMA INICIAL, (B) PURIFICAÇÃO DA MISTURA ÁGUA / PETRÓLEO, (C) PURIFICAÇÃO DA MISTURA ÁGUA / ÓLEO DE XISTO	68
FIGURA 20 – CROMATÓGRAFO GC/MS VARIAN	69

FIGURA 21 – IMAGENS EM MICROSCOPIA ÓTICA DAS FIBRAS DO RESÍDUO DE POLIPROPILENO: (a) AMPLIAÇÃO 80x 2,4KVA; (b) AMPLIAÇÃO 200x 5,8KVA; (c) AMPLIAÇÃO 400x 6,7KVA.	72
FIGURA 22 – VISCOSIDADE DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	74
FIGURA 23 – EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO	75
FIGURA 24 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO SECO	77
FIGURA 25 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO SECO	77
FIGURA 26 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO APÓS CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C	80
FIGURA 27 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO APÓS CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C	81
FIGURA 28 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO APÓS ESCORRIMENTO	83
FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO SECO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO	84
FIGURA 30 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO APÓS ESCORRIMENTO	84
FIGURA 31 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO SECO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO	85
FIGURA 32 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO	86
FIGURA 33 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO	87
FIGURA 34 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO	89
FIGURA 35 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO OBTIDOS PELA	

EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO.....	89
FIGURA 36 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO	90
FIGURA 37 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO.....	90
FIGURA 38 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO	92
FIGURA 39 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO	93
FIGURA 40 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO	95
FIGURA 41 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO.....	96
FIGURA 42 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO	96
FIGURA 43 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO.....	97
FIGURA 44 – ASPECTO: (a) CORRENTE DE ENTRADA; (b) CORRENTE DE SAÍDA	98
FIGURA 45 – PERFIL ELUIÇÃO DE BTEX QUE COMPUNHAM OS ÓLEOS APÓS PERCOLAR O SORVENTE ATÉ ATINGIR SUA SATURAÇÃO.....	99

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – APLICAÇÕES ESPECÍFICAS DE TIPOS DE POLIPROPILENO.....	22
QUADRO 2 – ALGUNS MATERIAIS SORVENTES COM SUA CAPACIDADE DE SORÇÃO	32
QUADRO 3 – ALGUNS MATERIAIS SORVENTES COM A CAPACIDADE DE SORÇÃO POR ESTUDO	33
QUADRO 4 – GRANDES DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO QUE JÁ OCORRERAM.....	47
QUADRO 5 – PROCESSOS DOMINANTES EM CASOS DE DERRAMAMENTOS.	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO DAS FORMAS APRESENTADAS PELO ÓLEO EM UM TÍPICO EFLUENTE DE REFINARIA.....	48
TABELA 2 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20°C EM MEIO SECO.....	76
TABELA 3 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO APÓS A CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C	80
TABELA 4 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO	86
TABELA 5 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO	92

LISTA DE SIGLAS

ABIQUM	– Associação Brasileira da Indústria Química
ABINT	– Associação Brasileira das Indústrias de Não-Tecido
ABNT	– Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	– Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	– <i>American Society for Testing and Materials</i>
BTEX	– Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CONAMA	– Conselho Nacional de Meio Ambiente
EPA	– <i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
EUA	– Estados Unidos da América
GLP	– Gás Liquefeito do Petróleo
MB	– <i>Meltblown</i>
NBR	– Normas Brasileiras
PETROBRÁS	– Petróleo Brasileiro S. A.
PETROSIX	– Petróleo Brasileiro S. A. / Unidade de Xisto
PP	– Polipropileno
REPAR	– Refinaria Presidente Getúlio Vargas - Paraná
SB	– <i>Spunbonded</i>
NÃO TECIDO	– Tecido não tramado (NBR 13370)

LISTA DE SÍMBOLOS

bep	–	barris equivalentes de petróleo
cm	–	centímetro (unidade de medida de comprimento)
g	–	gramas (unidade de medida de peso)
L	–	litros (unidade de medida de volume)
m	–	metro (unidade de medida de comprimento)
mg/L	–	miligramas por litro (unidade de medida de concentração)
mL	–	mililitros (unidade de medida de volume)
m ³	–	metros cúbicos (unidade de medida de volume)
t	–	toneladas (unidade de medida de peso)
μm	–	micrômetro (unidade de medida de comprimento)
cP	–	centipoise (unidade de medida para viscosidade)
ppm	–	partes por milhão
S	–	Sorção
S ₀	–	massa seca do material sorvente (g)
S _t	–	massa total das amostras sorvidas (g)
%	–	Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 REVISÃO	19
2.1 POLIPROPILENO	19
2.1.1 Produção de fibras de polipropileno	21
2.2 GERAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIPROPILENO PELO PROCESSO DE MELTBLOWN DURANTE A FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO	23
2.3 PROCESSO DE SORÇÃO.....	28
2.4 MATERIAIS SORVENTES	30
2.4.1 Alguns sorventes analisados	34
2.5 FATORES IMPACTANTES NA CAPACIDADE DE SORÇÃO	37
2.5.1 Teor de Umidade	37
2.5.2 Hidrofobicidade	37
2.5.3 Viscosidade do sorvato	37
2.5.4 Tensão superficial	38
2.5.5 Tempo exposto ao contato	39
2.5.6 Temperatura.....	39
2.5.7 Diâmetro das fibras	40
2.5.8 Porosidade das fibras.....	41
2.6 CINÉTICA DE SORÇÃO	41
2.7 SORVATOS CONTAMINANTES	43
2.7.1 Petróleo.....	44
2.7.2 Xisto	45
2.7.3 Contaminações de águas por óleo.....	46
2.7.4 Interações e Remediações Ambientais	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 MATERIAIS.....	53
3.1.1 Resíduo de polipropileno proveniente do processo de <i>meltblown</i>	53
3.1.2 Petróleo.....	54

3.1.3 Óleo de xisto	54
3.2 MÉTODOS	55
3.2.1 Caracterização do sorvente.....	56
3.2.1.1 Determinação do teor de umidade do sorvente.....	56
3.2.1.2 Determinação da hidrofobicidade do sorvente	57
3.2.1.3 Análise do diâmetro das fibras do resíduo	57
3.2.2 Determinação da curva da viscosidade dos sorvatos (petróleo e óleo de xisto).....	58
3.2.3 Sorção utilizando sistema estático em meio seco para o petróleo	59
3.2.3.1 Sorção após contato direto com o petróleo	59
3.2.3.2 Sorção após centrifugação das amostras	61
3.2.4 Sorção utilizando sistema estático em meio seco para o óleo de xisto	62
3.2.5 Sorção utilizando sistema estático em meio aquoso para o petróleo e óleo de xisto	62
3.2.6 Determinação do teor de água sorvido pelas amostras por destilação	64
3.2.7 Sorção utilizando sistema dinâmico em meio aquoso para o petróleo e óleo de xisto	65
3.2.8 Cinética de sorção.....	66
3.2.9 Sorção em leito fixo (coluna com resíduo) para o petróleo e óleo de xisto	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SORVENTE	70
4.1.1 Teor de umidade do sorvente.....	70
4.1.2 Hidrofobicidade do sorvente.....	71
4.1.3 Análise do diâmetro das fibras do resíduo	71
4.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA DA VISCOSIDADE DOS SORVATOS	73
4.3 SORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO EM MEIO SECO	76
4.3.1 Capacidade de sorção após escorrimento do óleo não sorvido (1ª etapa)	76
4.3.2 Capacidade de sorção após centrifugação do óleo não sorvido (2ª etapa).....	79
4.3.3 Modelo cinético de sorção em meio estático seco	82
4.4 SORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO EM MEIO AQUOSO.....	86
4.4.1 Modelo cinético de sorção em meio estático aquoso	88
4.5 TEOR DE ÁGUA SORVIDO PELAS AMOSTRAS POR DESTILAÇÃO.....	91
4.6 SORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO EM MEIO AQUOSO.....	92

4.6.1 Modelo cinético de sorção em meio dinâmico aquoso	94
4.7 SORÇÃO EM LEITO FIXO PARA PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO.....	98
5 CONCLUSÃO	101
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

Contaminações no meio ambiente, em água, solo e ar, são consideradas um grande impacto na vida dos seres vivos que possam habitar o local.

O homem é o ser vivo que mais agride o meio ambiente, por meio de atividades como descarte de resíduos industriais em locais inadequados, o descuido com rios e lagos, fontes essenciais para a vida dos seres vivos.

Uma dessas contaminações envolve o derramamento de óleos que constitui uma grande preocupação em todos os países do mundo. Tais derramamentos não só representam uma grande perda de óleo, mas também um grande impacto negativo na flora, na fauna e na saúde das espécies.

A fim de minimizar o impacto ambiental causado por óleos derramados, aplica-se com frequência, como meio de contenção, materiais sorventes produzidos com fibras de polipropileno (PP).

Esses materiais sorventes constituídos com fibras de polipropileno podem ser produzidos por diversos métodos como, por exemplo, por *spunbonded* onde o grânulo de polipropileno é aquecido à sua temperatura de fusão e bombeado por meio de uma ferramenta que contém orifícios por onde este polímero irá passar e sofrer um processo de estiramento formando as fibras; por *meltblown* onde o polipropileno também será aquecido até sua temperatura de fusão sendo bombeado por um canal existente na ferramenta e passando por um fluxo de ar quente formando os filamentos fibrosos, entre outros.

A efetividade de materiais sorventes depende de fatores relacionados às características do processo de fabricação do sorvente, das características da matéria prima e do ambiente onde será aplicado como temperatura, meio estático ou agitado. A sorção também é influenciada pelo tipo de óleo que irá sorver, como petróleo, óleo de xisto e derivados (SINGH *et al.*, 2013; GHALY; DAVE, 2011).

Os materiais sorventes estão disponíveis na forma de particulados secos ou empacotados em forma de barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O uso de cada formato disponível para estes mesmos sorventes varia conforme a situação do derramamento, ou seja, sorventes na forma de almofadas e travesseiros são aplicados em derramamentos terrestres, enquanto que sorventes em forma de

mantas e barreiras são recomendados durante a contenção em corpos hídricos (ANNUNCIADO, 2005).

Diversos materiais sorventes têm sido estudados para a remoção de contaminantes. Para avaliar a eficiência destes materiais em sorver óleos, podem ser realizados ensaios que simulem variações desses fatores, como a capacidade de sorção em meios homogêneos ou heterogêneos, estáticos ou agitados, hidrofobicidade entre outras variáveis.

No sentido de propor outra alternativa de material sorvente na coleta de óleos derramados e um melhor aproveitamento do volume de resíduo gerado (em torno de 20 toneladas/mês de 7.000 ton/mês de produção), verificou-se a importância de avaliar o desempenho do resíduo de polipropileno gerado no processo de *meltblown* durante produção de não tecido (tecido não tramado) de uma empresa da região metropolitana de Curitiba, quanto à capacidade de sorção em meio estático seco para simular a remoção direta de óleos; em meio estático e dinâmico aquoso, no caso de derrame em meio hídrico, bem como, transiente, para simular o tratamento da mistura óleo/água que ocorre durante a remoção de óleos em corpos hídricos ou na presença de outra fonte de óleo, como seria o caso de lavagem de peças contendo esse contaminante.

Este resíduo é gerado por um processo de fabricação refinado e específico, direcionado para o ramo de produção de fraudas. Diferente do processo de produção de fibras para o comércio atual de barreiras para sorção de óleo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o resíduo de fibras de polipropileno formado pelo processo de derretimento por fluxo de ar quente (*meltblown*) como um sorvente de petróleo e óleo de xisto por meio de ensaios de sorção em meio seco, meio aquoso e leito fixo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o resíduo de fibras de polipropileno pela determinação do teor de umidade, hidrofobicidade e diâmetro das fibras;
- b) Avaliar a capacidade de sorção do resíduo de fibras de polipropileno como sorvente para petróleo e óleo de xisto em sistemas estático e dinâmico para meios seco e aquoso;
- c) Avaliar a capacidade de sorção do resíduo para mistura água/óleo em sistema transiente;
- d) Avaliar a eficiência do resíduo de fibras de polipropileno na retenção de BTEX em água.

2 REVISÃO

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é proveniente do processo de polimerização do propileno e é um dos mais importantes materiais plásticos produzidos, devido sua facilidade e versatilidade nas aplicações. Possui propriedades mecânicas intermediárias ao polietileno e poliestireno, porém apresenta maior resistência à temperatura (MOORE, 1996; SHOEMAKER, 2006).

Desde 1954, o polipropileno vem sendo usado e tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas. Atualmente, é considerado o terceiro termoplástico mais consumido no mundo. No Brasil, ele é gerado nas centrais petroquímicas, sendo o insumo básico a nafta (ABIQUIM, 2013).

Quimicamente, o propileno é um hidrocarboneto insaturado que reage sob ação de catalisadores para a obtenção do polipropileno, produzindo grandes moléculas por poliadição (FIGURA 1). Na produção do PP, o propileno usado deve possuir um alto grau de pureza acima de 99,5%. Também não deve possuir água, enxofre, oxigênio, acetileno e dióxido de carbono, o que interferiria na sua pureza (SHACKELFORD, 2000).

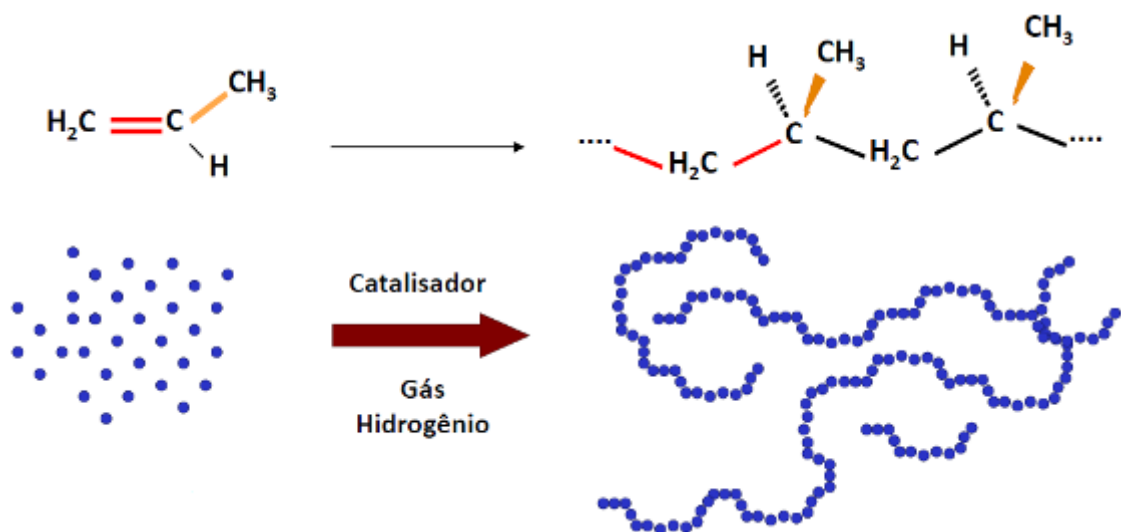


FIGURA 1 – FORMAÇÃO DO POLIPROPILENO
 FONTE: BRASKEM (2015); CARVALHO (2008).

O polímero formado na polimerização de propileno (FIGURA 2) pode ter três configurações, dependendo do seu estereoisomerismo: isotática, sindiotática e atática. No PP isotático (que é o caso do resíduo em estudo), todas as metilas estão voltadas para o mesmo lado da cadeia polimérica. Sua densidade relativa é de 0,90 a 0,92 e o ponto de fusão é de aproximadamente 174 °C. O sindiotático as metilas estão intercaladas, uma para cada lado. A densidade dos PP sindiotáticos é 0,89 a 0,91 e o ponto de fusão não ultrapassa os 138 °C. Para o PP atático, as metilas estão presentes de formas aleatórias ao longo da cadeia polimérica. Este tipo de PP possui características físicas deficientes. Sua densidade relativa é de 0,86 a 0,89 e não cristaliza, não possuindo ponto de fusão, apresentando apenas temperatura de transição vítrea (RETHWISCH e CALLISTER, 2010; MOORE, 1996).

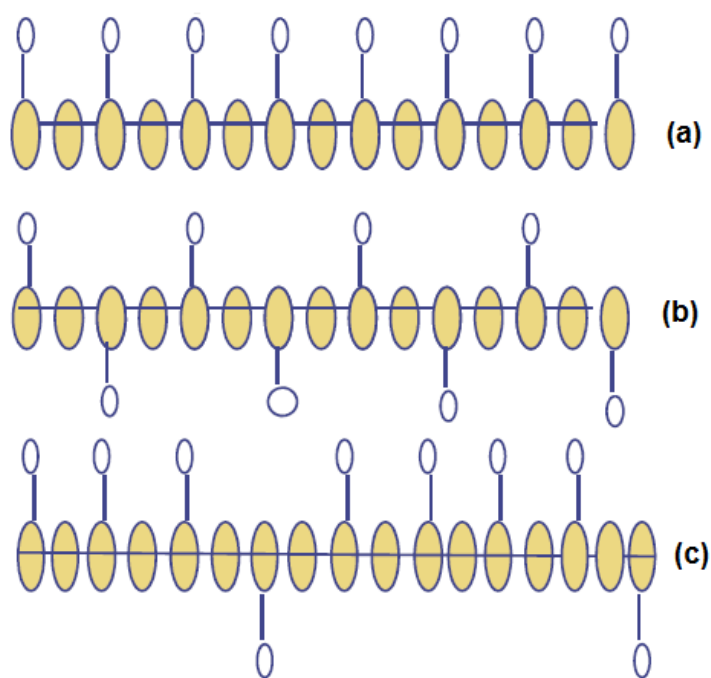


FIGURA 2 – FORMAS ESTRUTURAIS DO POLIPROPILENO: (a) ISOTÁTICO, (b) SINDIOTÁTICO E (c) ATÁTICO.

FONTE: Adaptado de BRASKEM (2015); MOORE (1996).

O PP isotático é usualmente o mais comercializado, podendo ser aplicado na fabricação de peças para eletrodomésticos e veículos, cordas, não tecidos (tecido não tramado), carpetes, filmes entre outros (BRASKEM, 2015; SHOEMAKER, 2006).

Ainda na caracterização dos polipropilenos, pode-se utilizar a denominação semicristalina ou amorfa. Semicristalina é quando o PP solidificado, uma parcela de

suas moléculas se organiza em uma estrutura padronizada tridimensionalmente (cristal), como por exemplo, o PP isotático. Amorfo seria quando o PP solidificado, suas moléculas não se organizam em nenhum padrão, como é o caso do atático (RETHWISCH; CALLISTER, 2010).

O PP isotático, além de possuir um custo reduzido em relação à outros polímeros, possui características relevantes que o destacam como resistência a rupturas por fadiga e flexão, boas propriedades elétricas, resistência química, estabilidade térmica, baixa densidade (RETHWISCH; CALLISTER, 2010; ZARO, 2014). Também é uma substância atóxica, com elevada resistência química, baixa absorção de umidade e baixo custo (KARAN *et al*, 2011).

O polipropileno isotático, por possuir propriedades químicas apolares, é um excelente material aplicado para server óleos apolares, como por exemplo, óleos lubrificantes ou gasolina (SHACKELFORD, 2000).

2.1.1 Produção de fibras de polipropileno

A capacidade de fibras, tanto naturais como sintéticas, em remover óleo de derramamentos está relacionada com as propriedades de composição química e de superfície das fibras, assim como a concentração, o peso específico e a temperatura do óleo. Uma dessas fibras largamente utilizadas é o polipropileno (JOHNSON *et al*, 1973).

O processo de polimerização catalítica de propileno pode ser realizado em fase gasosa, em solução, em suspensão em um solvente ou em massa (*bulk*). Uma variante importante do processo é o *Spheripol* que domina o mercado atualmente. Esse processo envolve a polimerização em massa e está ilustrado na FIGURA 3.

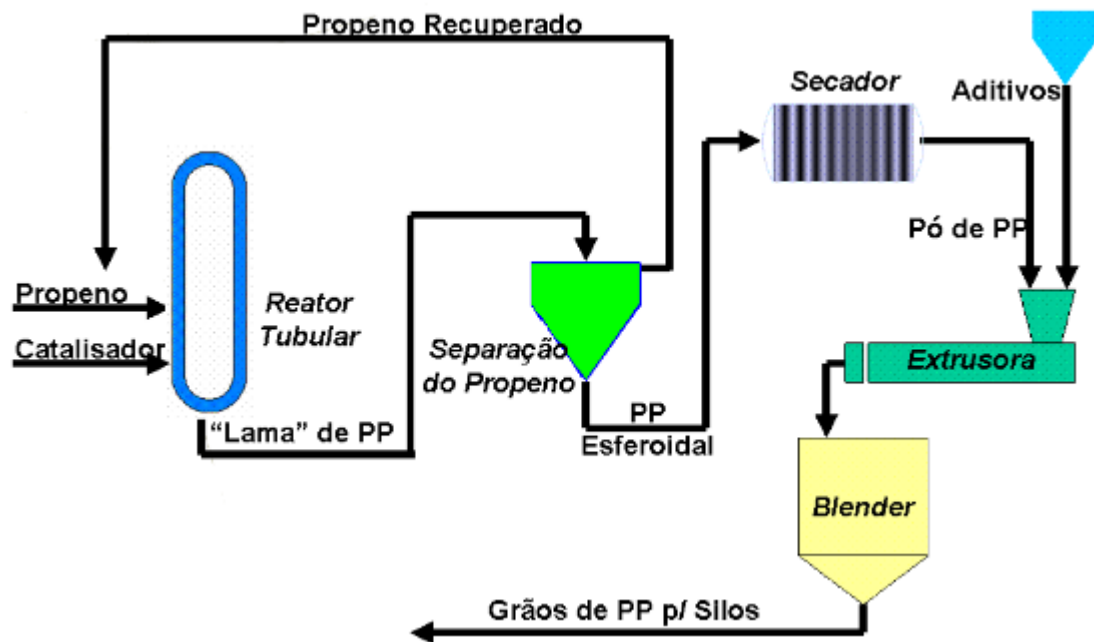


FIGURA 3 – PROCESSO SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DE POLIPROPILENO PELO MÉTODO SPHERIPOL

FONTE: Adaptado de Brand *et al*, 2008.

Este termoplástico pode ser processado por várias formas, sendo por meio de injeção, extrusão de filamentos ou filmes, termoformagem e sopro. (KARAN *et al*, 2011).

Esta resina é um conjunto de homopolímero, copolímero alternado e copolímero randômico, sendo que cada um destes possuem aplicação específica.

O QUADRO 1 apresenta aplicações específicas dos tipos de polipropileno.

Família de Produtos	Propriedades Básicas			Aplicação / Tipo
	Rigidez	Resistência a choques/baixas temperaturas	Transparência	
Homopolímero	alta	baixa	moderada	Fibras
Copolímero Randômico	baixa	moderada	alta	Embalagens
Copolímero Alternado	moderada	alta	baixa	Automóveis

QUADRO 1 – APLICAÇÕES ESPECÍFICAS DE TIPOS DE POLIPROPILENO

FONTE: Adaptado de MARTINS (1994).

Dentre os processos de produção das fibras de polipropileno, pode ser destacado os processos de *meltblown*, *meltspinning* e *forcespining*.

A formação das fibras pelo processo de *meltblown* consiste no bombeamento do PP, após atingir o estágio de amolecimento (240 a 285 °C), por uma placa fiadora conhecida como “ferramenta ou *spinneret*, contendo inúmeros orifícios efetuando o processo de fiação das fibras. Após esta etapa, as fibras são interceptadas por um fluxo contínuo de ar aquecido. As fibras se depositam formando uma superfície tramada sendo coletadas por uma esteira (DAHIYA, 2014; ELLISON *et al*, 2007).

No processo de *meltspinning*, também conhecido por *spunbonded*, o polipropileno é fundido até seu ponto de amolecimento, em torno de 230 °C a 250 °C e bombeado por uma extrusora até a *spinneret*, que é uma ferramenta contendo inúmeros orifícios arredondados por onde ocorre a fiação das fibras. Durante o processo de fiação, as fibras são estiradas por um canal de estiramento e ao mesmo tempo são solidificadas ao passarem por processo de resfriamento. Estas fibras são coletadas por uma esteira onde são direcionadas para o processo de soldagem sob efeito de pressão e temperatura (calandragem). Neste processo, geralmente utiliza-se PP isotático na sua forma cristalina (RETHWISCH; CALLISTER, 2010).

Na formação de fibras pelo processo de *forcespining*, o polipropileno é conduzido através dos orifícios do *spinneret* por forças centrífugas. Este método proporciona a produção de fibras na escala de 50 nm. As características das fibras dependem da viscosidade do material pelo processo de fundição ou da concentração da solução, da velocidade rotacional do sistema e das dimensões do *spinneret* (KÖPF, 2009; DAHIYA, 2014).

2.2 GERAÇÃO DO RESÍDUO DE POLIPROPILENO PELO PROCESSO DE MELTBLOWN DURANTE A FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO

Não tecidos não são baseados em fios e não contêm fios, baseiam-se em mantas de fibras individuais. Podem ser definidos como sendo uma chapa, teia ou bastão de fibras naturais e/ou sintéticas e filamentos, onde estão ligadas umas as

outras geralmente pelo método de fusão térmica e pressão onde as fibras ou filamentos ficam ligados uns aos outros (NFH, 2014).

Segundo a NBR-13370 (2002), não tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção), químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes.

Os não tecidos são utilizados em inúmeras aplicações que vão desde fraldas aos têxteis de alto desempenho industrial. Também são utilizados como materiais na indústria da construção, como material de isolamento acústico e térmico, de higiene, de cuidados para a saúde, na indústria automotiva, em coberturas na agricultura, na indústria aeroespacial, artigos de decoração entre outros.

A indústria de não tecidos é uma das indústrias de mais rápido crescimento no mundo. Foi apresentado um crescimento médio de 10% ao longo dos últimos vinte anos e deve continuar com este ritmo de crescimento nos próximos dez anos (NFH, 2014).

Existem várias tecnologias para fabricação do não tecido. Basicamente, os não tecidos podem ser classificados pelo processo de fabricação, matérias primas, características das fibras/filamentos, processo de consolidação, gramatura, processo de transformação ou associação desses elementos (ABINT, 1999).

Neste estudo a formação do resíduo é oriundo do processo via fundida com o uso de PP isotático. A manta, estrutura ainda não consolidada, é formada por uma ou mais camadas de véus de fibras ou filamentos obtidos via extrusão, que contemplam os de fiação contínua, conhecido como *spunweb* ou *spunbonded* (SB) e por via sopro, conhecido como *meltblown* (MB). Esses processos utilizam matéria-prima de polipropileno.

No processo *spunbonded* (FIGURA 4), um polímero termoplástico é fundido e bombeado por uma “fieira”, sofrendo resfriamento e estiramento, e posteriormente é depositado sobre uma esteira em forma de véu ou manta. No processo *meltblown* (FIGURA 5) um polímero termoplástico é fundido por meio de uma “fieira” com orifícios muito pequenos, e imediatamente um fluxo de ar quente rapidamente solidifica a massa em fibras muito finas, que são sopradas em alta velocidade para uma tela coletora formando a manta (ABINT, 1999).

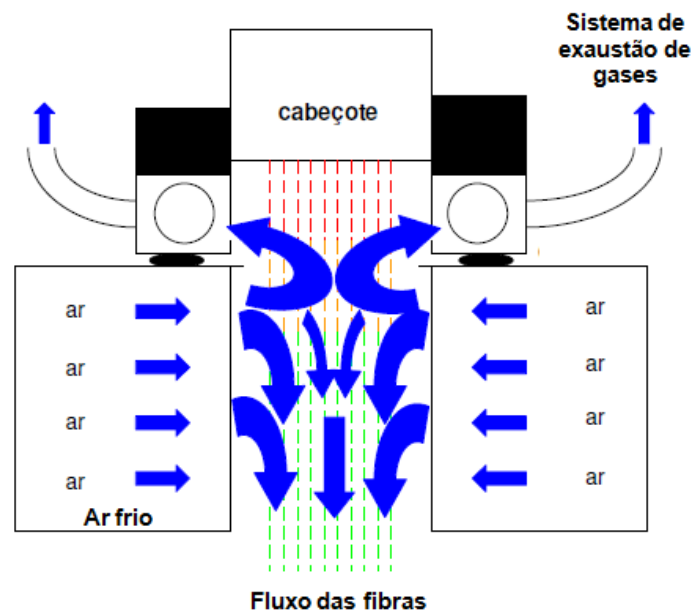


FIGURA 4 – PROCESSO SIMPLIFICADO SPUNBONDED
 FONTE: Adaptado de Köpf (2009).

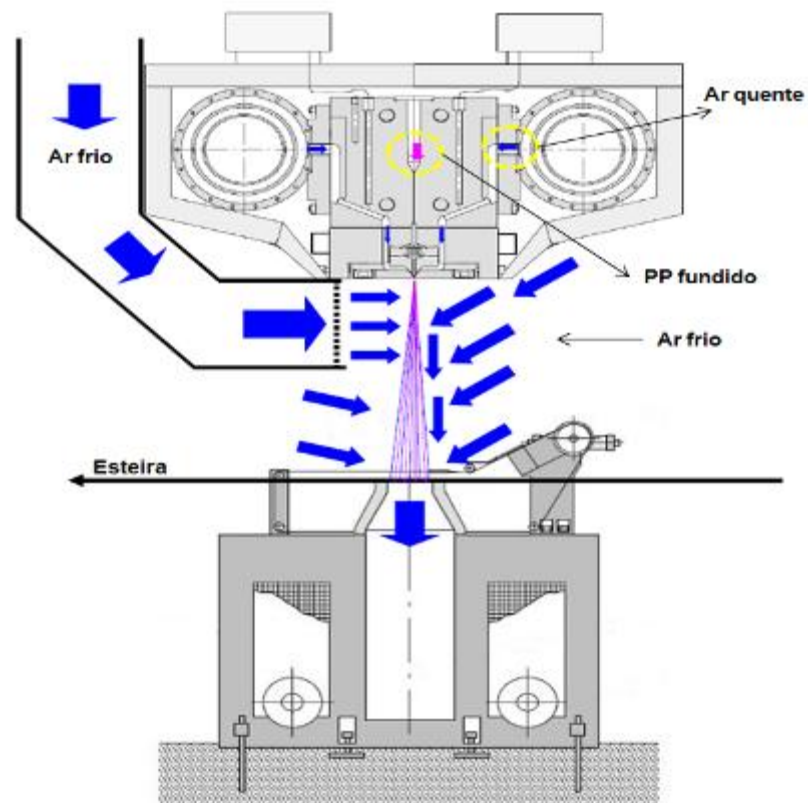


FIGURA 5 – PROCESSO SIMPLIFICADO MELTBLOWN
 FONTE: Adaptado de Köpf (2009).

Após a formação do véu ou da manta é necessário realizar a consolidação/acabamento, que é a união das fibras ou filamentos. Existem três métodos para consolidação do não tecido: mecânico (fricção), químico (adesão) ou térmico (coesão). Estes também podem ser combinados entre si.

O resíduo estudado é obtido pelo processo de formação térmico ou termoligado. As ligações das fibras ou filamentos do não tecido são realizadas pela ação do calor, através da fusão das próprias fibras ou filamentos, as quais passam pelo processo de calandragem, onde ao mesmo tempo está exposto à temperatura de 155 a 170 °C e pressão de 90 a 110 N/mm.

Conhecido também por fusão por sopro, o *meltblown* é um processo para a produção diretamente de teias ou artigos a partir de polímeros ou resinas fibrosas usando ar de alta velocidade ou de outra força adequada para atenuar os filamentos. Este processo é único porque ele é usado quase que exclusivamente para a produção de microfibras, em vez de fibras do tamanho de fibras têxteis normais. As fibras de MB tem geralmente diâmetro em torno de 2 a 4 µm, embora possam ser tão pequena como 0,1 µm e tão grande como de 10 a 15 µm. Diferenças do não tecido de MB e outros materiais não tecidos nos aspectos de maciez, cobertura, opacidade e porosidade geralmente é devido à diferença no tamanho do filamento (DAHIYA *et al*, 2014).

Embora o processo de MB seja conceitualmente simples, teias de alta qualidade em escala comercial exigem precisamente equipamentos projetados e fabricados. De uma maneira similar à tecnologia *spunbond*, muitas empresas com fabricação de teias por sopro-derretimento, como as empresas 3M e Freudenberg desenvolveram tecnologia própria. A disposição do equipamento do processo, o qual pode ser vertical ou horizontal, sendo mais simples e mais compacta do que a SB. A disposição vertical é preferida quando várias matrizes são usadas, mas a disposição horizontal é preferida quando um único cabeçote é usado. A necessidade de espaço vertical, geralmente é um mínimo de 6 metros, dependendo da distância da esteira coletora. Os requisitos de espaço horizontal dependem da largura total do molde/cabeçote e do produto final requisitado. Normalmente três vezes o espaço vertical é o requisito mínimo para um espaço horizontal (DAHIYA *et al*, 2014).

A FIGURA 6 representa uma linha de produção de não tecido e a FIGURA 7 a geração do resíduo de polipropileno.

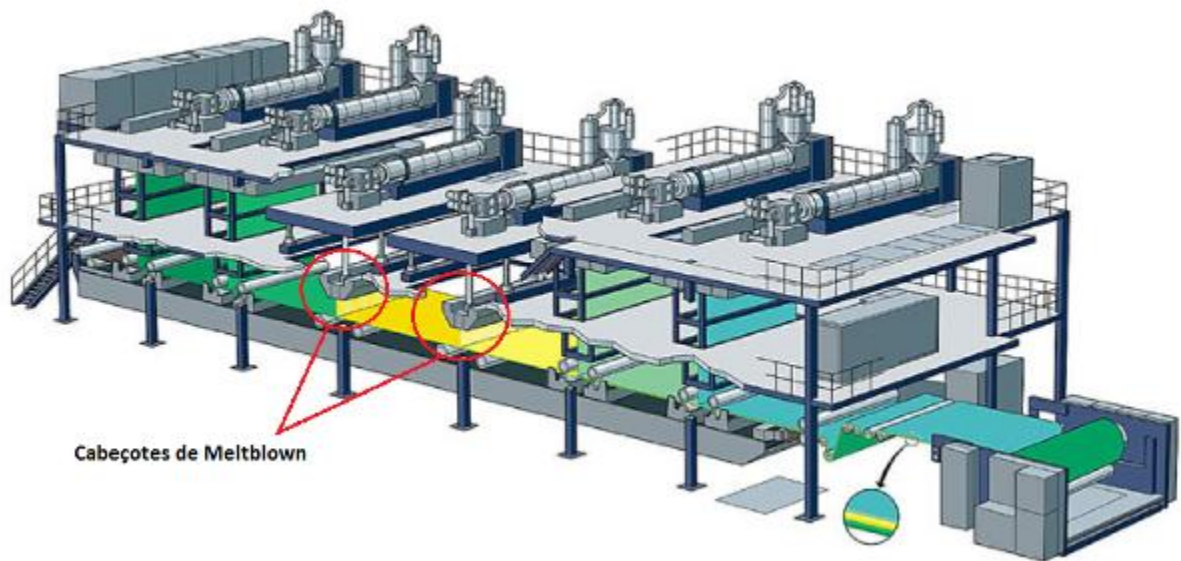


FIGURA 6 – LINHA DE FABRICAÇÃO DE NÃO TECIDO
 FONTE: KÖPF (2009).



FIGURA 7 – RESÍDUO GERADO DURANTE SETUP OU PARADA DE MÁQUINA
 FONTE: O autor (2014).

O resíduo avaliado (FIGURA 8), cerca de 20 das 7.000 toneladas mensais, é destinado para recicladoras; onde são utilizados na produção de utensílios plásticos, como vassouras, embalagens, sacos e chapas. O preço de venda gira em torno de R\$ 2,53 / kg (RI, 2015).



FIGURA 8 – ACONDICINAMENTO DO RESÍDUO EM ESTUDO
FONTE: O autor (2014).

2.3 PROCESSO DE SORÇÃO

O termo sorção proveniente de “*sorbere*”, ocorre quando, em um sistema com vários componentes, as moléculas de um determinado componente se deslocam, ficando entre duas fases (região de fronteira), podendo ser refletidas ou retidas por certo tempo. Na sequência, tanto elas podem penetrar na fase adjacente quanto podem retornar para a fase original (SINGH, 2013).

O processo de sorção envolve os mecanismos de adsorção e absorção. Estes mecanismos podem atuar em conjunto ou separadamente. Utilizando o óleo como um adsorvivo, um material adsorvente atrai o óleo para sua superfície, porém não permite que penetre no seu interior. Consiste na concentração seletiva de um ou mais componentes (adsorvatos) tanto de um gás como de um líquido, na superfície de um sólido microporoso (adsorvente). Um material absorvente, além de atrair o óleo para sua superfície, permite que penetre nos poros de sua estrutura (SINGH, 2013; SCHEER, 2002). Na absorção existe o processo da ação da capilaridade e mecanismos de sucção em operações onde envolvem remoção de óleo por sorventes porosos (ATKINS, 1999; RIBEIRO, 2000).

De modo geral, a absorção é um fenômeno em que uma substância se desloca para o interior da outra, ocupando seus poros. Já na adsorção, envolve um processo em que os átomos ou moléculas de uma fase ficam retidos na superfície

sólida por ação das forças de campo, envolvendo afinidade química entre o sorvato e o sorvente (ATKINS, 1999; BARA, 2011).

No processo de sorção é importante definir adsorvente, adsortivo e adsorbato. O adsorvente é a substância, composto em que na sua superfície irá ocorrer o processo denominado adsorção. Já o adsortivo será o líquido ou fluído que estará em contato com a superfície do adsorvente. E o adsorbato é as espécies retidas pelo adsorvente. A FIGURA 9, exemplifica esta correlação.

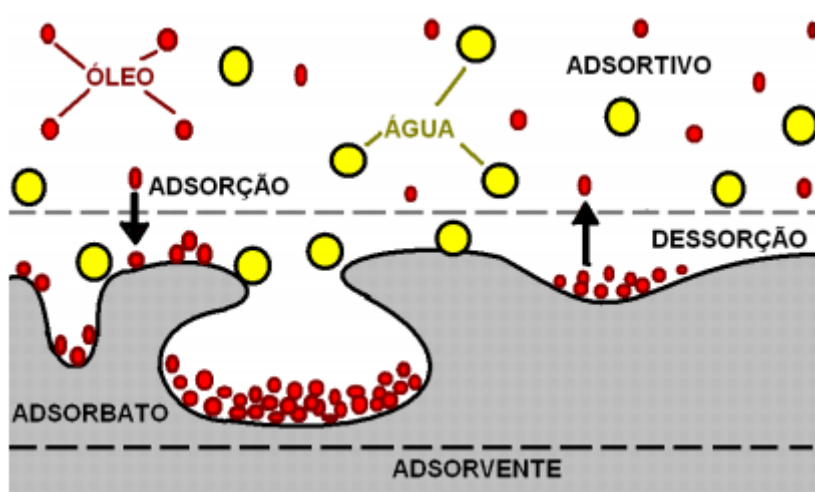


FIGURA 9 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO
FONTE: NOBREGA (2001).

Este processo de adsorção é uma alternativa que ajuda a solucionar problemas de contaminantes diluídos em efluentes líquidos, sendo uma das principais a área petroquímica. Os adsorventes são materiais insolúveis os quais são cobertos pelo líquido em sua superfície, incluindo poros e capilares sem o inchamento do sólido quando exposto em excesso de líquido acima de 50% (EPA, 2014).

Em muitos casos, o adsorvente pode ser regenerado possibilitando o uso várias vezes. Este aspecto impacta no processo adsortivo econômico, pois se trata de um adsorvente com altos valores de seletividade, capacidade e tempo de vida (SCHEER, 2002).

Na aplicação de sorventes desenvolvidos através do polipropileno, os fenômenos que se desenvolvem principalmente são a captação capilar e a adsorção (KARAN *et al*, 2011).

De acordo com Singh *et al.* (2013), em seus estudos com as fibras de algodão mostraram que a sorção de óleo ocorreu pelo processo de adsorção, difusão por efeito da capilaridade e absorção.

Para a norma ASTM-726 (2012), um material adsorvente é aquele que não sofre o processo de inchamento acima de 50% em excesso de sorvato, mesmo o sorvato sendo depositado na sua superfície. Já um material é absorvente, quando sorve e retém um líquido distribuído por suas estruturas molecular ocasionando o processo de inchamento do sorvente acima de 50%.

No processo da adsorção ocorre a atração entre as superfícies do sorvente e do sorvato, ocorrendo a acumulação de moléculas do sorvato na superfície do sorvente sem penetrar. Este fenômeno acontece devido à aglomeração de quantidades de óleo nas estruturas e poros do sorvente, difusão das moléculas de óleo na superfície do sorvente e ação de capilaridade que aprisiona o óleo na estrutura do sorvente (WAHL *et al.*, 2013; ATKINS, 1999).

No mecanismo de sorção é relevante considerar alguns fatores intervenientes que impactam a capacidade de sorção como o método de produção do sorvente, características do meio em que ocorre o derramamento, temperatura, tempo de contato, hidrofobicidade do sorvente, viscosidade do óleo, tamanho das fibras no caso de sorventes fibrosos e porosidade (LIN *et al.*, 2012; TANOBE, 2007; ZARO, 2014; FANG *et al.*, 2014).

2.4 MATERIAIS SORVENTES

Materiais com a capacidade de se encharcar de líquido podem ser denominados sorventes. Simplificando, um material sorvente precisa apresentar a simples capacidade de atrair o óleo (oleofílico) e repelir a água (hidrofóbico).

Dois fatores importantes na escolha de materiais sorventes em casos de derramamentos de petróleo e derivados, são a hidrofobicidade e a capilaridade, pois a sorção destes compostos ocorre em função da porosidade, grau de hidrofobicidade, estrutura molecular e do volume e área superficial do material sorvente. Num processo de remoção do contaminante, os materiais ao serem dispostos sobre a superfície contaminada, por exemplo, óleo em água, as diferenças

na polaridade dos sorvatos causam uma seletividade entre os mesmos. Com isso, o composto hidrofóbico penetrará no sorvente e este não será molhável ou pouco molhável pela água (ADAMSON, 1997). Basicamente, seria a capacidade de atrair o óleo e repelir a água.

Os materiais sorventes podem ser classificados em sintéticos ou naturais, com foco na facilidade de manejo e aplicação, boa capacidade de sorção e retenção de óleo.

Dentre os sorventes sintéticos destacam-se o polietileno, fibras de polipropileno, poliuretanos e poliamidas. Muitos destes não são bons na questão da biodegradabilidade, porém proporcionam vantagens caso queira ser feito reaproveitamento de algum tipo de resíduo de um determinado processo de fabricação. Em vez de ser descartado pode ser utilizado para sorver óleo, com a possibilidade de serem limpos e reutilizados. Em muitos casos podem sorver até 70 vezes seu peso em óleo (EPA, 2014).

Sorventes feitos de não tecidos de polipropileno são materiais fibrosos consolidados, os quais são diferentes dos tecidos têxteis convencionais. As teias fibrosas, que contêm pequenos poros, facilitam o transporte de líquidos em sorventes e retêm os líquidos após sorção. Sorventes oriundos de polipropileno, portanto, são materiais ideais para recuperação de derramamentos de óleo em ambientes marinhos (ZARO, 2014).

A propriedade de sorção de óleo nas fibras de polipropileno está inteiramente baseada nos poros disponíveis entre as fibras. No processo de sorção de óleo por fibras de algodão, o mecanismo predominante é a adsorção sobre a superfície das fibras. Por isso, o mecanismo também é baseado em porosidade e estrutura dos materiais sorventes (KARAN *et al*, 2011).

A densidade das fibras de polipropileno é de 0,89-0,91, sendo mais leve em densidade em relação a outras fibras de sorventes sintéticos. Também significa que o polipropileno é mais leve do que a água doce ou água do mar, sendo possível a flutuação sobre estas (SCHMENK *et al*, 2000).

Sorventes naturais, como o nome indica, são extraídos da natureza sendo classificados em orgânicos ou inorgânicos. Apresentam as vantagens como a disponibilidade farta na natureza e o custo baixo. Mas como desvantagens geralmente possuem baixo grau de sorção, necessitam de maior quantidade de

mão-de-obra para sua manipulação e maior volume quando comparados com sorventes sintéticos (SCHMENK *et al*, 2000).

Dentre os sorventes orgânicos naturais, os mais conhecidos são a palha, serragem, sabugo de milho, algodão, fibra de papel, turfa entre outros. São todos à base de carbono, apresentando baixo custo de produção e em grande abundância. São biodegradáveis e podem absorver de 3 a 15 vezes o seu peso em óleo (KARAN *et al*, 2011).

Dentre os sorventes inorgânicos naturais, destacam-se a argila, areia, vidro, cinza vulcânica e perlita. São produtos minerais extraídos da terra onde também apresentam baixo custo e abundantes, com a capacidade de absorver de 4 a 20 vezes o seu peso em óleo (EPA, 2014).

No QUADRO 2, são apresentados alguns materiais sorventes com sua capacidade de sorção à temperatura ambiente dispostos em diversas formas.

Sorvente	Sorvato	Sorção do sorvente em relação ao seu peso	Forma
Polipropileno	Óleo cru	até 7 vezes	Dispositivo
Polipropileno	Óleo leve	até 10 vezes	Manta
Polipropileno	Óleo de ciclo leve e óleo pesado	até 4,5 vezes	Não tecido
Resíduos de fibra celulósica	Óleo cru	até 7 vezes	Esponjas
Polímero de álcool-uretana- isocianato	Óleo motor	até 34,4 vezes	Granular
Fibra celulósica	Óleo cru pesado	até 5 vezes	Granular
Perlita expandida	Óleo cru	acima de 3,2 vezes	Granular
Grafite expandido	Óleo cru	até 80 vezes	Dispositivo
Acetato de celulose	Óleo cru	até 9 vezes	Dispositivo
Álcool polivinílico	Óleo motor	até 2 vezes	Pó

QUADRO 2 – ALGUNS MATERIAIS SORVENTES COM SUA CAPACIDADE DE SORÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE

FONTE: Adaptado de ADEBAJO *et al*, (2003).

No QUADRO 3 são apresentadas as capacidades de sorção à temperatura ambiente de diversos sorventes distribuídos por estudo.

CONTINUA

Material	Capacidade de sorção (g de óleo por g de sorvente)	Sorvatos	Referências
Vermiculita hidrofobizada	5,7-6,8	HD SAE 40	França; Luz (2002)
Fibras de PS produzidas por <i>electrospinning</i>	113,8/111,8	Óleo lubrificante automotivo/de soja	Lin et al. (2012)
Fibras de PS produzidas por <i>electrospinning</i>	7,1/81,4/112,3/131,6	Óleo diesel/de silício/amendoim/automotivo	Wu et al. (2012)
Espuma PU tratada com SiO ₂ e gasolina	103,0/108,0/95,0	Óleo lubrificante/amendoim/diesel	Wu et al. (2014)
Espuma de PU modificada por <i>grafting</i>	50,0/69,0	Diesel/querosene	Li; Liu; Yang (2012)
Espuma de PU modificada por <i>grafting</i>	59,9	Petróleo	Tanobe (2007)
Fibra celulósica	2,0-5,0	Petróleo, <i>light cycle oil</i> e <i>light gas oil</i>	Teas et al. (2001)
Grafite esfoliado	60,0-80,0	Quatro tipos de petróleo pesado	Toyoda; Inagaki (2003)
Grafite expandido	32,0 g/g	Óleo Bruto	Qi et al. (2011)
Fibras de PP	3,0-4,5 (meio heterogêneo) e 6,5-10,5 (meio homogêneo)	Petróleo, <i>ligh cycle oil</i> e <i>light gas oil</i>	Teas et al. (2001)
Fibras de PP	6,5-10,5/9,0-13,0	Petróleo/Petróleo inteperizado	Wei et al. (2003)
Fibras de PP	40	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)
Fibras de PP	10,0/11,0/6,0	Óleo lubrificante/de amendoim/diesel	Wu et al. (2014)
Perlita expandida (três tipos)	0,7-3,5	Petróleo, <i>light cycle oil</i> e <i>light gas oil</i>	Teas et al. (2001)
Pó de pneu	2,2	Óleo automotivo	Lin; Huang; Shern (2008)
Algodão	40	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)
Algodão	30,5	Petróleo	Singh et al (2013)

QUADRO 3 – ALGUNS MATERIAIS SORVENTES COM A CAPACIDADE DE SORÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE POR ESTUDO

FONTE: ZARO (2014).

CONCLUSÃO

Material	Capacidade de sorção (g.g^{-1})	Sorvatos	Referências
Palha	5	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)
Lodo de estação de tratamento de água	1,3-2,0	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de alho	0,3	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de cebola	0,4	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de arroz carbonizada	3,7/5,5/6,0/7,5/9,2	Gasolina/diesel/petróleo leve/óleo lubrificante de motor/petróleo pesado	Angelova et al. (2011)
Palha de cevada modificada	0,6/0,7	Óleo de canola/mineral	Ibrahim; Ang; Wang (2009)
Fibra de paineira Ceiba pentandra (L.) Gaertn	10,8-36,7/12,2-50,8/12,1-47,4	Diesel/lubrificante usado/lubrificante não usado	Abdullah; Rahmah. Man (2010)
Hidrogel de poliacrilamida	2,3	Petróleo	Sokker et al. (2011)
Haste de milho modificada com celulase	18,5/16,1/27,2	Óleo vegetal/diesel/petróleo	Peng et al. (2013)
Organo-argilas (cinco tipos)	1,3-3,6/1,2-7,2/1,3-3,6	Óleo hidráulico/diesel/óleo automotivo	Carmody et al. (2007)
Biomassa fúngica M. rouxii	0,07/0,09/0,08	Óleo mineral/canola/óleo de corte	Srinivasan; Viraraghavan (2010)

QUADRO 3 – ALGUNS MATERIAIS SORVENTES COM A CAPACIDADE DE SORÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE POR ESTUDO
FONTE: ZARO (2014).

2.4.1 Alguns sorventes analisados

Muitos estudos sobre o tema estão sendo realizados com diversos materiais que possuem propriedades favoráveis para adsorção de óleos.

Bonetti (2005) utilizou tipos diferentes de fibras como tule, tecido reciclado, algodão cru, algodão-poliviscose e viscose (usados em revestimentos para

confeção de barreiras) em testes de sorção tendo como adsorbato óleo diesel e gasolina. Nestes ensaios, os que demonstraram melhores propriedades favoráveis foram o tecido de algodão cru e algodão não alvejado. Os recheios contidos nos revestimentos eram turfa, paina e manta de polipropileno.

Bonetti (2006) realizou análises com foco na capacidade de sorção da *Cortaderia Selloana* (capim dos pampas) usando como adsorbato derivados de petróleo. Utilizando o diesel marítimo, diesel e gasolina nos testes de sorção, obteve 18,17, 17,28 e 11,25 g de óleo por g de sorvente, respectivamente, valores estes acima de alguns adsorventes atualmente comercializados.

Annunciado (2005) realizou testes utilizando como sorventes bucha vegetal, serragem, sisal, rejeitos orgânicos folhosos, fibra de côco e paina. Nestes foram aplicados testes de sorção estática e dinâmica tendo como adsorbato o petróleo. Em seus resultados, chegou-se a conclusão que a serragem, fibra de côco, bucha vegetal e o sisal não possuem propriedades necessárias para a aplicação de proteção em meio aquático, devido após adsorver o óleo estes não flutuam mais sobre a água. Com isso geraria outro impacto ambiental devido a dificuldade da retirada destes materiais da água. Por outro lado, a paina apresentou uma boa capacidade de sorção de óleo, ficando em torno de 85 g de óleo por g de sorvente.

Testes realizados por Tanobe (2007) colocou resíduos de espumas de poliuretanos flexíveis de diversas densidades em contato com diesel marítimo e petróleo em meio à água do mar artificial. Aplicando sistemas estático e dinâmico, obteve resultados satisfatórios de sorção em média de 58 g de óleo por g de sorvente.

A utilização de lã de carneiro como sorvente orgânico e bentonita, zeolita e sepiolite como sorvente inorgânico, Rajakovic *et al* (2008) os aplicaram em soluções de óleo de motor e água. Os resultados mostraram que o melhor desempenho foi obtido nos ensaios com lã de carneiro.

Aplicando as fibras de resíduo de agave azul como sorvente para petróleo, Santos *et al* (2008) utilizaram os sistemas seco, estático e dinâmico. Os resultados obtidos demonstraram que a agave azul não foi satisfatória para utilização como sorvente, ficando muito abaixo até mesmo de materiais comercialmente utilizados.

Plantas aquáticas também foram utilizadas como sorventes. Folleto *et al* (2009) usaram *salvinia sp.* como sorvente. Também analisou casca de arroz, amendoim, cinzas de casca de arroz, borra de café, serragem, sabugo de milho e

carvão ativado em misturas de soluções de óleo mineral Nujol e óleo lubrificante 15W/40. Entre os resultados obtidos, a *salvínia sp.* foi a que mais absorveu o óleo.

Com o objetivo de purificar águas oleosas, Perotta (2009) avaliou vários tipos de recheios em coluna de leito fixo. Os materiais usados como sorventes nas análises foram pêlo de cachorro da raça poodle sem tratamento, paina e espuma de poliuretano rígida. Estes foram aplicados sobre soluções de água com benzeno, tolueno, óleo de motor usado e de girassol. Dentro das capacidades de purificar a água, o poliuretano proveniente de isolantes de refrigeradores, se mostrou complicado na aplicação como recheio de coluna, principalmente devido suas características físicas. Ao contrário, a paina foi o recheio de melhor apresentou resultados na purificação de soluções com óleo de motor. E o pelo de cachorro da raça poodle foi o que melhor adsorveu o óleo de girassol, já que este óleo é considerado leve.

Bara (2011) em sua pesquisa da aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleo, utilizou paina, pêlo de poodle branco, pelo de cachorro de raças diversas e manta de sorvente comercial em forma de manta, submetendo-os aos sistemas de sorção seca, estática e dinâmica em petróleo. Na análise dos resultados no método de sorção seco, o melhor resultado foi obtido com a amostra de paina onde, em média, adsorveu 9,2 g de petróleo por g de paina e em seguida veio a amostra de pelo de poodle branco onde adsorveu, em média, 7,6 g de petróleo por g de pelo de poodle branco. No sistema dinâmico, a capacidade de sorção da paina obteve média de 6,16 g de petróleo por g de paina, sendo das amostras estudadas, a que obteve melhor rendimento. Em seguida veio a da manta de polipropileno onde sorveu 6,08 g de petróleo por g de manta de polipropileno. Em compensação, a amostra que obteve o menor índice de água retida foi a manta de polipropileno, onde reteu apenas 1,09 % de água no total de sorção.

2.5 FATORES IMPACTANTES NA CAPACIDADE DE SORÇÃO

2.5.1 Teor de Umidade

O teor de umidade nas fibras *in natura* de um material sorvente está ligado com o processo de absorção capilar, no qual a água pode ser transportada através dos poros capilares contido nessas fibras devido à tensão superficial. No processo de transporte, os fatores que influenciam podem ser destacados a densidade, a tensão superficial da água e a viscosidade (GEORGE; THOMAS, 2001).

O aumento do gradiente de absorção de água está diretamente ligado ao aumento da umidade nos poros, com isso ocorre a diminuição do coeficiente de absorção das fibras (GEORGE; THOMAS, 2001).

2.5.2 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade determina as forças atrativas capazes de adsorver substâncias aderidas à superfície do material e geralmente são associadas às forças de Van der Waals. É a não afinidade do sorvente com a água, apresentando características apolares (SCHMENK *et al*, 2000).

2.5.3 Viscosidade do sorvato

Também conhecida como atrito interno de um fluido, é a resistência que um fluido oferece ao escoamento, sendo geralmente em função da temperatura. Existem dois tipos de viscosidade: a viscosidade dinâmica está relacionada a força requerida para movimentar uma unidade de área a uma unidade de distância; a viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica dividido pela densidade do fluido (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

De acordo com a *lei de Andrade*, a viscosidade está ligada diretamente com a temperatura, ou seja, se aumentar a temperatura de um fluido a viscosidade diminui (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

A viscosidade, além de afetar a espessura de manchas e a taxa de dispersão de óleos derramados, também interfere na capacidade de sorção de materiais sorventes. O óleo com viscosidade maior apresenta uma melhor facilidade de formar filmes, isto devido seu comportamento de fluido ser menor em relação ao óleo menos viscoso. (IMO, 2005).

A viscosidade do óleo deve ser levada em consideração, pois materiais sorventes atuam de forma distinta em óleos pouco ou mais viscosos. Segundo Bara (2011), em seu estudo a paina apresentou capacidade de sorção alta em óleos viscosos e a salvínia apresentou capacidade de sorção alta em óleos com pouca viscosidade.

2.5.4 Tensão superficial

É um efeito físico causado pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes que ocorre na interface entre duas fases químicas, fazendo com que a camada superficial de um líquido se comporte como uma membrana elástica (POTTER; WIGGERT, 2004).

O efeito da tensão superficial é responsável pela ocorrência da capilaridade, que pode ser descrita como a tendência que algumas substâncias apresentam de se deslocar por curtos espaços existentes em materiais porosos. No processo da capilaridade entre um líquido e a superfície de um sólido, ocorrem forças de coesão e adesão. As forças de coesão estão relacionadas em manter as moléculas do líquido unidas. As forças de adesão consistem na atração entre as moléculas do líquido com as moléculas da superfície porosa do sólido (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

2.5.5 Tempo exposto ao contato

Nos estudos de remoção de óleo derramado em água doce por nanopartículas de alumina hidrofóbicas, Franco *et al.* (2014), demonstraram que em 25 minutos as nanopartículas de alumina realizaram toda a sorção da mistura emulsificada de petróleo em diferentes concentrações.

Tanobe (2007) descreveu em seus estudos que à medida que suas amostras de PU “A” e PU “B” foram expostas à mistura óleo/água num intervalo de até 40 minutos, houve um aumento de sorção ao transcorrer o tempo de contato. Antes dos 5 minutos a sorção estava em torno de 10 g de óleo por g de sorvente e ao chegar em 40 minutos, o PU “A” atingiu 60 g de óleo por g de sorvente e o PU “B” atingiu 20 g de óleo por g de sorvente.

Nos ensaios de sorção para a manta de polipropileno comercial realizados por Bara (2011), aos 15 minutos de contato do sorvente com o petróleo, obteve uma sorção de 7,12 g de óleo por g de sorvente e ao atingir 60 minutos, a sorção chegou em 7,45 g de óleo por g de sorvente.

Para Annunciado (2005), a capacidade de sorção da paina aumento de 80% para 90%, no intervalo de 5 minutos à 60 minutos, respectivamente.

A eficiência dos sorventes é potencializada com o aumento do tempo de contato com o sorvato.

2.5.6 Temperatura

Tanobe (2007) ressalta que a diminuição da temperatura dificulta a difusão e o acesso aos poros do sorvente refletindo na perda de mobilidade de óleo nos PU. Realizou ensaios de sorção em diversas concentrações de mistura óleo-cru e água marítima nas temperaturas de 15 °C e 25 °C. Considerando o mesmo intervalo de tempo de 30 minutos e a mesma concentração da mistura de 25 g/100 mL, à 15 °C a capacidade de sorção foi de 4,8 g óleo por g de sorvente e à 25 °C foi de 29,8 g de óleo por g de sorvente.

Para Zaro (2014), na avaliação dos processos de sorção de óleos em mantas de não tecidos de polipropileno, seus estudos demonstraram que a capacidade de sorção de óleos aumenta com o aumento da viscosidade do óleo ao se aumentar a temperatura.

Os ensaios realizados por Toyoda e Inagaki (2003), demonstraram que ao aumentar a temperatura de 0 a 30 °C dos petróleos pesados tipo “A” e “C”, ocorreu aumento da capacidade de sorção, sendo que para o petróleo “A” obteve sorção de 10 g de óleo por g de sorvente a mais na temperatura de 30 °C.

2.5.7 Diâmetro das fibras

Bara (2011) descreve que o aumento da área de contato do sorvente pode ser realizado por fibras de menor diâmetro em um mesmo volume ocupado. Conclui que uma maior capacidade de sorção se dá também pelo fato do diâmetro das fibras serem menores.

Nos ensaios realizados por Wei *et al.* (2012) e Zaro (2014), ambos para mantas de não tecidos de polipropileno, o tecido estudado pelo primeiro pesquisador continha fibras com diâmetros de 0,9 a 10 µm enquanto que no estudo do segundo pesquisador as fibras possuíam diâmetros de 19,5 a 177 µm. No processo de sorção das mantas para o mesmo óleo, o estudo de Wei *et al.* (2012) obteve melhor capacidade de sorção.

Segundo Lin *et al.* (2012) a capacidade de sorção é maior quanto menor forem as fibras do sorvente. Nos ensaios com fibras de poliestirenos denominadas como amostras PS1 e PS2 em comparação com fibras de polipropileno denominada amostra PS3, as fibras de poliestireno apresentavam menores diâmetros das fibras. As fibras de PS1 e PS3 possuíam diâmetro médio de 2,3 µm e 20 µm, respectivamente e a capacidade de sorção de óleo para a fibra de PS1 foi de até 4 vezes maior em relação à de PS3.

2.5.8 Porosidade das fibras

Geralmente, grande parte de materiais sorventes sólidos possuem uma estrutura complexa de poros de diferentes formas e tamanhos. Características encontradas nos sorventes que apresentam eficiência na capacidade de sorção levam em consideração o volume total de poros, a distribuição do tamanho dos poros em relação ao diâmetro dos mesmos e a área específica. A porosidade possibilita grande retenção de óleo e rápida difusão do óleo no material sorvente (RESGASAMY *et al.*, 2011).

Tanobe (2007) ressalta que microporos nas fibras de materiais sorventes aumenta a capacidade de sorção devido o volume acessível ser considerado como local de sorção determinante.

De acordo com Ribeiro *et al.* (2000) a capacidade de sorção de folhas de *Salvinia* sp. foi mais eficiente em relação à outros sorventes celulósicos estudados devido a alta porosidade contida na amostra de *Salvinia* sp.

Bara (2011) sugere em seus resultados a existência de interação para a eficiência na capacidade de sorção em relação à presença e quantidade de estruturas tipo “escamas” na superfície dos sorventes os quais estudou.

Ensaio de sorção de fibras e filmes fibrosos de poliestireno realizados com diferentes tipos de óleos (de amendoim, de silício, lubrificante automotivo e óleo diesel) mostraram ser mais eficientes quando aplicado como sorvente o filme de poliestireno. O pesquisador infere que a porosidade contida no filme foi um dos fatores determinantes para a melhor sorção apresentada (WU *et al.*, 2012).

2.6 CINÉTICA DE SORÇÃO

Modelos cinéticos são aplicados para perceber o comportamento do sorvente, estudar a velocidade de sorção de um sorvato em um sorvente e também entender o mecanismo que controla o processo de sorção. Para isso, pode-se aplicar o uso de equações cinéticas (CHIRON, 2003; FOGLER, 2002).

Se destacam as equações de pseudo-primeira-ordem (equação de Lagergren) e pseudo-segunda-ordem (FOGLER, 2002; LAN *et al.*, 2013; SOKKER *et al.*, 2011).

Na equação de pseudo-primeira-ordem, a taxa de variação na concentração do óleo sorvido ao longo do tempo, é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade sorvida no equilíbrio e a quantidade sorvida em um tempo qualquer (EQUAÇÃO 1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Efetuada a integração da equação diferencial, chega-se na equação linearizada da velocidade de sorção (EQUAÇÃO 2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (2)$$

onde q_e (g.g^{-1}) é a capacidade de sorção no equilíbrio, q_t (g.g^{-1}) a capacidade de sorção em função do tempo, k_1 (min^{-1}) a constante da taxa de sorção de pseudo-primeira-ordem e t o tempo. Com a construção do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus o t (min), obtêm-se a constante da taxa de sorção pela inclinação da reta e $\log q_e$ pela interseção da reta com o eixo das ordenadas.

O mecanismo de sorção de pseudo-segunda-ordem é obtido pela aplicação da equação diferencial (EQUAÇÃO 3) da velocidade de sorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Efetuada a integração da equação diferencial (EQUAÇÃO 3), chega-se na equação linearizada da velocidade de sorção (EQUAÇÃO 4):

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (4)$$

onde k_2 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de sorção de pseudo-segunda-ordem, q_e é a capacidade de sorção no equilíbrio e q_t a capacidade de sorção em função do tempo. Elaborando o gráfico t/q_t versus t (min) é possível encontrar os valores da constante da taxa de sorção por meio do coeficiente angular e também encontrar a capacidade de sorção no equilíbrio traçando a interseção da reta com o eixo das ordenadas.

A cinética de sorção também é influenciada por estágios de interface entre moléculas do sistema, através da transferência de massa por movimentos aleatórios de moléculas ou íons, desde as regiões com altas concentrações até regiões com baixas concentrações da substância que difunde. Este processo é conhecido como difusão, ou seja, um movimento livre de partículas contidas em uma solução, distribuindo-se uniformemente nela. A difusão externa é a que ocorre nas moléculas a partir do interior da fase através dos espaços da interface. A difusão interna é a difusão de moléculas dentro dos poros do sorvente e a difusão superficial é a que ocorre na superfície do sorvente (RUTHVEN, 1984; SOKKER *et al.*, 2011).

2.7 SORVATOS CONTAMINANTES

Muitas vezes, esta denominação é utilizada para fazer referência a uma mudança nociva da pureza ou das condições normais de algo ou de um meio por agentes físicos ou químicos (KUNO *et al.*, 2010).

Dentre os sorvatos contaminantes, pode-se considerar que o óleo possui uma grande representatividade uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo prejudicam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, pois formam um filme insolúvel na superfície, produzindo ações nocivas naquele ambiente aquático (SHENKMANN; STOKSTAD, 2010).

Diversos acidentes envolvendo derramamentos de petróleo em meio aquático ocorreram seja por acidentes com navios petroleiros, problemas em

plataformas marítimas de extração ou até mesmo navios ou embarcações já que todos utilizam óleo combustível como fonte de propulsão (LIMA *et al*, 2008).

2.7.1 Petróleo

Petróleo possui o significado de “óleo da pedra”, pois na maioria das vezes é encontrado impregnado em determinadas rochas porosas em camadas geológicas sedimentares (CORREA, 2003).

No estado líquido suas características são de uma substância oleosa, menos densa que a água, com cheiro característico, inflamável sendo constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos. Também contém pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Sua aparência pode variar de um líquido de cor amarela, completamente fluído até material semi-sólido de cor preta ou pastoso (WAHI *et al*, 2013).

Alguns dos componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente possuem certo grau de solubilidade, tendo entre os mais solúveis os aromáticos como o tolueno, o benzeno, os fenóis, o xileno entre outros. Dentro de cada ramificação, a tendência é de aumento da solubilidade com a diminuição da massa molar (GREEN; TRETT, 1989).

Segundo Thomas (2001), pode-se ter uma classificação da constituição do petróleo de acordo com o teor de hidrocarbonetos. E estes constituintes são separados por diversas técnicas, sendo uma das mais simples a utilização de diferentes solventes. Cada eluente possui a capacidade de separar um tipo diferenciado de componentes do petróleo. Por exemplo, a mistura tolueno-hexano podem separar os hidrocarbonetos aromáticos. O hexano tem a capacidade de arrastar os hidrocarbonetos saturados. Soluções contendo solventes de maior polaridade como metanol e propanona separam compostos, progressivamente, mais complexos. Por sua vez, estes compostos complexos representam estruturas com maior massa molar e com isso contribuem para o aumento da viscosidade do óleo.

2.7.2 Xisto

Sendo uma rocha sedimentar oleígena, o xisto é rico em matéria orgânica (querogênio) e quando é submetida à temperaturas elevadas, decompõe-se em água, gás, óleo e um resíduo sólido contendo carbono. Com isso, é possível produzir vários subprodutos que são aproveitados por diversos segmentos industriais (ANP, 2011).

O volume de óleo contido no xisto compreende cerca de 7% do volume da rocha e o método mais utilizado para extrair este óleo é o da combustão, retortagem e liquefação. Segundo a IEA (*International Energy Agency*, 2010), os recursos de xisto existente são extremamente abundantes, cerca de 5 trilhões de barris, enquanto que a quantidade de reservas de petróleo comprovadas no mundo é estimada em 1,3 trilhões de barris. Como reserva potencial, estima-se que a quantidade de óleo é muito superior à convencional, obtidas em poços de petróleo.

Num contexto geral, os principais depósitos de xisto se situam em profundidades menores que 1000 metros, estando distribuídos em camadas de espessuras variadas, com teores de querogênio, e também variados. Estes depósitos, geralmente, possuem de 5 a 25% de matéria orgânica, como é o caso da formação existente em Irati (PR) e São Mateus do Sul (PR) onde possuem 9% de óleo (PETROBRÁS, 2009).

O grupo de países que podem ser destacados na quantidade de recursos, inclui o Canadá, China, Estônia, Austrália, Rússia, Brasil, Estados Unidos, Jordânia, Zaire, Marrocos e Itália. A formação existente no Green River, nos Estados Unidos é considerado um depósito gigantesco, cujas estimativas indicam a existência de 213 bilhões de toneladas de óleo de xisto, ou seja, cerca de 1,5 trilhões de barris (DYNI, 2006).

No Brasil as reservas de xisto se localizam nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Goiás. O aglomerado destas áreas representa 700 milhões de barris de óleo, 9 milhões de toneladas de gás liquefeito, 25 bilhões de metros cúbicos de gás de xisto e 18 milhões de toneladas de enxofre. Comparando com barris equivalentes de petróleo (bep), daria um total de 889,1 milhões (PETROBRAS, 2009).

2.7.3 Contaminações de águas por óleo

O Brasil está inserido num contexto dos grandes produtores de petróleo do mundo, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) no fechamento do ano de 2014 a produção média estimada foi de 2.253 mil barris/dia (ANP, 2015).

Considerada uma das fontes mais poluidoras existentes, a indústria petroquímica inicia o ciclo desde o processo exploratório até a distribuição final.

Segundo Bara (2011), o derramamento de poucos gramas de óleo acarreta na inutilização de dezenas de metros cúbicos de água para o consumo humano. No ano de 2000, o rompimento de um duto da Petrobrás na refinaria de Duque de Caxias, provocou um vazamento estimado de 1,3 milhões de litros de óleo combustível na Baía de Guanabara, espalhando-se por 40 quilômetros quadrados.

No Brasil em 2011, após a ocorrência de problemas durante a perfuração de poço de produção no Campo de Frade, no Rio de Janeiro, a empresa Chevron foi responsável pela liberação de 381,6 mil litros de petróleo em alto mar, na região da Bacia de Campos (LUNA, 2011).

Os grandes acidentes ocorridos dentro ou fora do país são responsáveis por um processo degradativo imensurável, tanto em relação aos ecossistemas como aos aspectos financeiros para as empresas (TANOBE, 2007). Estratégias de ação são desenvolvidas para minimizar os desastres, mas não é possível prevenir completamente esses sinistros.

Os valores financeiros que englobam as operações de limpezas em derramamentos justificam novos estudos sobre fontes alternativas de materiais sorventes (TANOBE, 2007).

O acidente com o petroleiro Exxon Valdez no Alasca em 1989 gerou um prejuízo estimado em 2,8 milhões de dólares para os Estados Unidos. No caso do petroleiro “Prestige”, que em 2002 liberou cerca de 77 mil toneladas de petróleo na costa da Galiza – Espanha, somente os custos de limpeza ultrapassaram 1 milhão de euros na época do acidente (LIU, 2010).

No QUADRO 4, algumas das principais ocorrências de derramamento de óleo em relação a quantidade derramada (toneladas).

Posição	Evento/Empresa/Navio	Ano	Local	Quant. Derramada (toneladas)
1	Guerra do Golfo	1991	Kuwait – Golfo Pérsico	1.360.000
2	Deepwater Horizon	2010	Estados Unidos	470.779
3	Plataforma Intox I	1979	Golfo do México	454.000
4	Atlantic Empress	1979	Ao longo de Tobago, cadeias de ilhas na costa da Venezuela	287.000
5	ABT Summer	1991	1296 km ao longo da Angola	260.000
6	Castillo de Bellver	1983	Saldanha, África do Sul	252.000
7	Amoco Cadiz	1978	Ao longo da Bretanha, França	223.000
8	Haven	1991	Gênova, Itália	144.000
9	Odyssey	1988	1296 km ao longo da Nova Escócia, Canadá	132.000
10	Torrey Canyon	1967	Ilhas de Scilly, Reino Unido	119.000
11	Sea Star	1972	Golfo de Omã	115.000
12	Irenes Serenade	1980	Baía de Navarin, Grécia	100.000
13	Urquiola	1976	La Coruna, Espanha	100.000
14	T/V Prestige	2002	Espanha	77.000
15	T/V Sinclair Petrolero	1960	Espírito Santo, Brasil	66.530
16	Montara	2009	Austrália	30.000
17	Vicuña	2004	Brasil - Paraná	5.000
18	Oleoduto Repar, Petrobrás	2000	Bacia do Rio Iguaçu, Paraná, Brasil	4.000
19	Afundamento da P-36	2001	Bacia de Campos, Brasil	1.550
20	Baía de Guanabara	2000	Rio de Janeiro, Brasil	1.300

QUADRO 4 – GRANDES DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO QUE JÁ OCORRERAM
 FONTE: Adaptado de ITOPF (2013);

No processo da indústria petrolífera, a existência de mistura entre água e óleo também ocorre nos estágios de transporte, produção, refino e na utilização dos seus derivados (RAMALHO, 1992). Uma das fases mais críticas do processo petrolífero, pode se considerar o transporte, ainda mais em corpos hídricos e estão associados às falhas de equipamentos, pois a fonte mais comum de contaminação por óleo é o sistema usado para lastreamento de navios (BRAILE, 1979). A água do mar é colocada dentro dos compartimentos de óleo para conservar a estabilidade,

compensando assim o óleo consumido. Posteriormente, esta água é drenada para fora por meio de bombeamento. Com isso permitindo um novo carregamento de óleo.

Este contato entre óleos e graxas com a água de um sistema também pode ocorrer em muitos outros processos industriais, propiciando assim um efluente sob várias formas líquidas, sendo as mais comuns nas formas livre, dispersa, emulsificada e dissolvida (OLIVEIRA, 1995).

O óleo na forma livre é aquele que em condição de repouso, facilmente se separa da água. Apresenta dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm e por meio de processo de separação gravitacional é facilmente separado. O óleo disperso apresenta diâmetro de gota entre 50 a 150 μm . Neste caso a eficiência de separação será influenciada pela presença ou não de agentes estabilizantes e pela distribuição do diâmetro das gotas. No o óleo emulsificado, o diâmetro das gotas está abaixo de 50 μm , dificultando a utilização de métodos gravitacionais para a separação. Nestes casos os processos utilizados para separação do óleo da água pode ser a centrifugação ou a flotação, com a utilização de produtos químicos. Já o óleo dissolvido na água é o mais complexo para separar, sendo necessários processos químicos especiais, tais como, troca iônica, tratamento biológico, precipitação, adsorção em carvão ativado, filtração por membrana e adsorção em zeólitos sintéticos (SILVA, 2008).

A TABELA 1 demonstra a concentração das várias formas de óleo considerando um típico efluente de refinaria.

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO DAS FORMAS APRESENTADAS PELO ÓLEO EM UM TÍPICO EFLUENTE DE REFINARIA.

Forma	Porcentagem (%)	Concentração (mg/L)
Livre	73,3	220
Emulsificada	25,0	75
Solúvel	1,7	5
Total	100,0	300

FONTE: BENNETT (1988); ROSA e RUBIO (2004).

2.7.4 Interações e Remediações Ambientais

Na indústria petrolífera, na etapa de extração do gás natural e do petróleo, a água se faz presente (SILVA, 2008).

Os componentes orgânicos do petróleo quase sempre apresentam certo grau de solubilidade. Os óleos possuem um vasto espectro de propriedades físico-químicas diferentes, não podendo deixar de considerá-los numa situação de derramamento e consequente limpeza. Entre os diferentes tipos de óleos, estas propriedades também podem variar. Os valores de volatilidade, viscosidade, densidade entre outros, afetam diretamente a taxa de evaporação, de espalhamento e dispersão numa coluna de água (JAMES, 2002).

Como o óleo é menos denso que a água, se transporta na superfície e também é afetado pela ação dos ventos, correntes marítimas e ondas. Está sujeito ao processo de advecção, que é mecanismo de transporte de contaminantes ocasionado pelo fluxo de água e difusão (JAMES, 2002).

O aumento da área de óleo sobre a água direcionada por viscosidade, forças gravitacionais e tensão superficial englobam o processo de espalhamento, o qual é um dos estágios em derramamentos de óleos. Também não menos importante, o processo de evaporação precisa ser incluído em situações de derramamentos de óleos. Nos dias iniciais, aproximadamente de 10% a 75% da massa de óleo pode evaporar, dependendo do tipo de óleo (leve ou denso) e do clima (TANOBE, 2007).

Durante um derramamento de óleo em água, também ocorre a formação de emulsão, que são dispersões de duas fases líquidas imiscíveis entre si estabilizadas pela presença de agentes emulsificantes na interface dos dois líquidos (FRANGE; GARCIA, 2009). Emulsões quando comparados ao óleo original, apresentam volume muito maior e mais denso, possuindo uma viscosidade muito alta, o que ajuda a inibir a evaporação e o espalhamento. O fator preponderante que determinará o processo de limpeza em caso de derramamento será a estabilidade da emulsão.

Conhecendo as características do óleo derramado bem como uma monitoração dos possíveis problemas que pode causar ao ambiente, assegura para as populações medidas de controle de risco, procurando amenizá-las ao máximo possível. O QUADRO 5, resume muitos processos que ocorrem em derramamentos de óleo.

Processos	Importância	Tempo de atuação dominante	Dependência
Espalhamento	Extensão da área	---	Gravidade, tensão superficial, inércia, viscosidade, tamanho e distribuição da gota, difusão por cisalhamento.
Flutuação	Passagem sobre grandes áreas e volumes de água.	Horas iniciais	Área do derramamento, espessura do filme de óleo, pressão de vapor do óleo (função da composição e da temperatura), coeficiente de transferência de massa (velocidade do vento).
Dissolução	Perda de aproximadamente 1% (massa) e pode ser importante do ponto de vista toxicológico.	Pouco após o derramamento	Coeficiente de dissolução de transferência de massa (baixo), solubilidade (pequena em água – presença de hidrocarbonetos solúveis).
Dispersão (emulsão óleo em água)	Desde 1-15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a 1-2 mg.L^{-1} do topo até 10 m da coluna de água.	---	Estado da água no mar (ação cisalhante dos ventos e quebrar das ondas).
Emulsificação (emulsão água em óleo)	Até 80% da água em óleo. Aumento da viscosidade e volume. Densidade começa similar a da água do oceano.	---	Turbulência, temperatura e composição do óleo.
Fotólise	Lenta formação de espécies oxigenadas polar em água, que afetam o espalhamento e a formação do <i>mousse</i> e contribuem para a carga tóxica do óleo na coluna de água.	Pode iniciar após uma semana ou mais após derramamento	Presença de luz solar/nuvens ininterruptamente até a noite.
Sedimentação	Raramente esperado em condições de degradação em águas geladas; submergência temporária no topo da coluna de água que pode ocorrer em consequência da sobrelavagens das ondas em alto mar. Pode ocorrer com óleo associado à matéria orgânica.	---	Aumento da densidade como resultado do processo de degradação; associações com matéria particulada suspensa e material fecal.
Biodegradação	Mais dissolvido do que o óleo disperso.	Após aproximadamente três meses e pode persistir por anos	Hidrocarbonetos diluídos e degradabilidade; conteúdo de nutrientes e oxigênio na água; local do derramamento (mar aberto ou zona costeira).

QUADRO 5 – PROCESSOS DOMINANTES EM CASOS DE DERRAMAMENTOS.

FONTE: SEBASTIÃO; GUEDES (1995).

O tempo de atuação dominante descrito no QUADRO 5, é o período relativo à ocorrência do processo (descrito na primeira coluna) que podem originar de um derramamento de óleo.

Para o controle de vazamentos de óleos, diferentes técnicas de ação são aplicadas levando em consideração a proporção do vazamento, de condições climáticas, da localização, do tipo de óleo (SRINIVASA; WILHELM, 1997).

As principais categorias de técnicas de combate ao derramamento estão divididas em recuperação física, queima, uso de agentes biológicos e químicos, recuperação mecânica e alguns outros artifícios como o uso de bóias e balões, com o intuito em espantar animais, como aves, do local do derramamento.

Nos derramamentos onde se faz necessárias limpezas mais profundas, empregam-se os métodos físicos utilizando-se a remoção da camada superficial do terreno atingido ou lavagem sob pressão. Os métodos biológicos ou químicos podem ser associados em conjunto com métodos de contenção mecânica. Agentes dispersantes, surfactantes, geleificantes ou microorganismos degradantes de óleo são usados nessa técnica. Para reter e armazenar o óleo até a disposição final é utilizado a técnica de contenção mecânica onde incluem barreiras de contenção, materiais sorventes sintéticos ou naturais utilizados em forma de barreiras de sorção (EPA, 2014).

Dentre os meios de proteção mecânica, os que se destacam são os meios de contenção, exclusão e deflecção.

Com o objetivo de recuperar o óleo, coloca-se uma barreira para reter o óleo em um determinado local. Este se trata do mecanismo de contenção. Já optando em recuperar ou não o óleo, usa-se o mecanismo de deflecção que consiste em induzir a mancha de óleo para uma área determinada. Já na colocação de barreiras temporárias ou permanentes com o intuito de prevenir que o óleo atinja uma determinada área, tem-se o mecanismo de exclusão, porém não tem o objetivo de recuperar o óleo (MICHEL *et al*, 2014).

Em cada desastre ambiental envolvendo derramamento de óleo é necessário a combinação de diversos métodos, táticas e tecnologias visando a minimização ou eliminação do impacto. Como por exemplo, pode-se usar “skimmers”, materiais sorventes e limpeza manual (MICHEL *et al*, 2014). Os métodos de contenção se dividem em recuperação em água aberta, barreiras sólidas e flutuantes. Em águas abertas os “skimmers” são usados para recuperação,

visto que é uma opção para áreas de correnteza forte e profundidade elevada. Essas condições impedem o ancoramento de barreiras. As barreiras flutuantes são empregadas como meio de proteção mais comum visando reter a camada de óleo, podendo ser usada em conjunto com barreiras de sorção.

Em águas calmas, as barreiras sorventes poder ser usadas com o intuito de agir como meio de contenção de filmes finos de óleo com o propósito de absorver ou adsorver o contaminante. Existem também as barreiras sorvente circular, sendo que são bastante eficazes em águas sem correnteza com óleos de baixa viscosidade (exemplo, o óleo diesel). Para óleos mais viscosos, utilizam-se barreiras em formato tubular, prevendo a condição da existência de correntezas ou ondas. Em conjunto com barreiras de proteção, a barreira de sorção é aplicada podendo ser disposta junto ou após para a retirada de pequena quantidade de óleo (MICHEL *et al*, 2014).

Estes materiais sorventes, são na maioria dos casos aplicados durante processos de limpeza final ou direcionados para pequenas quantidades de óleos que precisam ser removidos. A avaliação dos sorventes se dá pela quantidade de óleo que conseguem sorver em relação ao seu peso inicial. Os mais eficientes são capazes de sorver até 25 vezes o seu peso (MICHEL *et al*, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resíduo de polipropileno proveniente do processo de *meltblown*

O resíduo utilizado nos ensaios foi fabricado com polipropileno, lote BRPP100007544, proveniente da empresa Braskem da unidade produtiva de Triunfo, Rio Grande do Sul. No processo de extrusão para confecção de não tecido foi aplicado temperatura de 145 °C e pressão de 157 bar. O polipropileno é usado como matéria prima de fraldas. As sobras do processo foram utilizadas como substrato de sorção para este estudo (FIGURA 10).



FIGURA 10 – RESÍDUO DE *MELTBLOWN*
FONTE: O autor (2014).

Os corpos de prova em formato aproximado de discos (cerca de 3 cm de diâmetro) foram recortados com auxílio de tesoura. A espessura do corpo de prova, composto por sobreposição de camadas, foi em torno de 0,2 cm. As camadas não

apresentavam espessuras uniformes devido ao sentido de orientação das fibras do resíduo (FIGURA 11).



FIGURA 11 – CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS EM FORMATO CIRCULAR
FONTE: O autor (2014).

3.1.2 Petróleo

O Petróleo foi doado pela empresa Petrobrás, oriundo da Refinaria Getúlio Vargas – REPAR, localizada no município de Araucária, Paraná. Categorizado internamente como um petróleo médio, com Grau °API de 22 a 30 e que contém de 25 a 30% de hidrocarbonetos aromáticos e densidade de $0,924 \text{ g/cm}^3$ a 20°C .

3.1.3 Óleo de xisto

O óleo de xisto foi cedido pela Petrobrás, Unidade de negócio de industrialização de xisto, localizada na cidade de São Mateus do Sul, Paraná – PETROSIX. Apresenta densidade de $0,898 \text{ g/cm}^3$ a 20°C e enxofre total de 1,34% de massa.

3.2 MÉTODOS

Fluxograma esquemático (FIGURA 12) das etapas dos ensaios para a determinação da eficiência de sorção do resíduo de fibras de polipropileno em estudo:

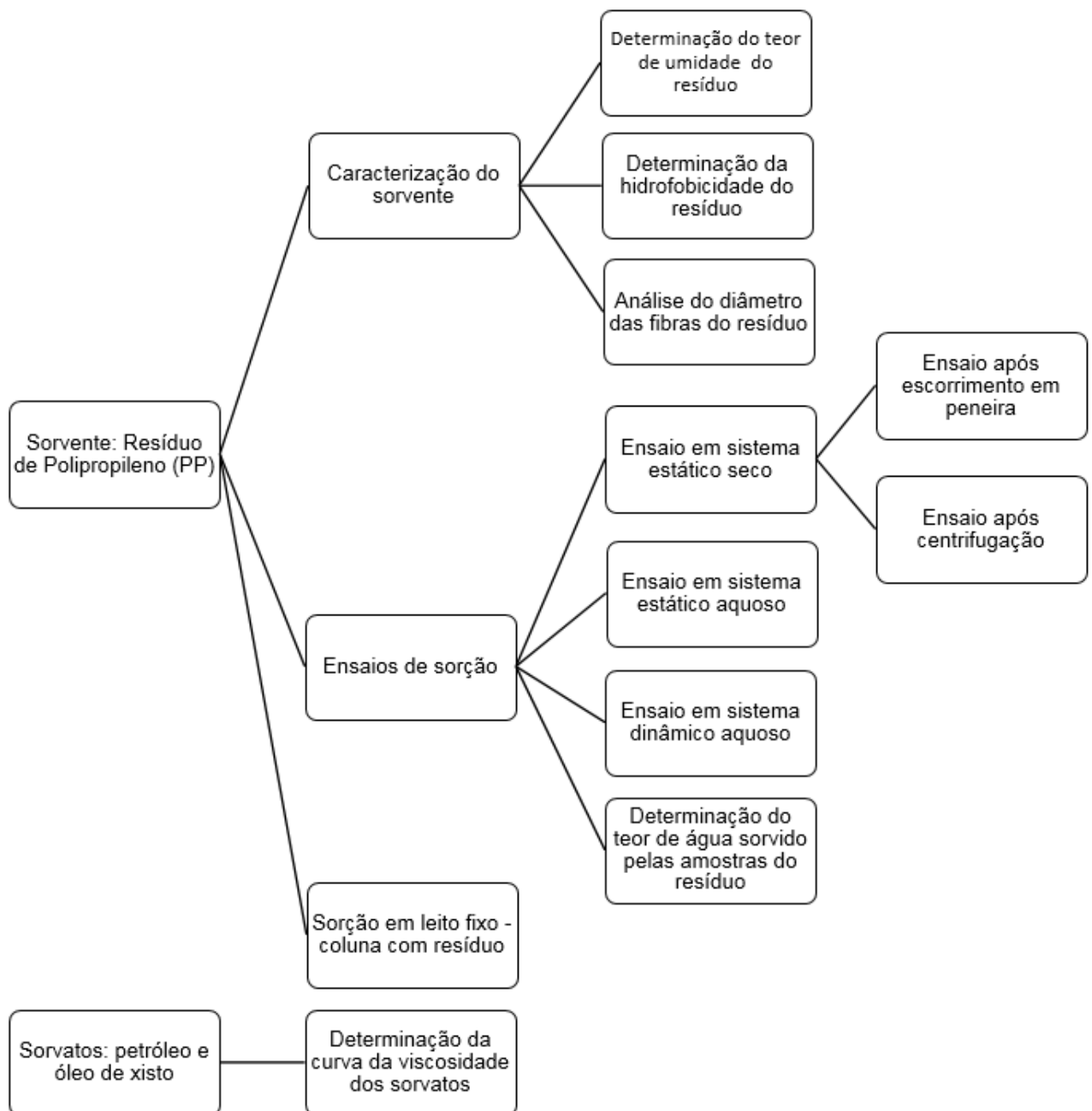


FIGURA 12 – FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DOS ENSAIOS
 FONTE: O autor (2015).

3.2.1 Caracterização do sorvente

3.2.1.1 Determinação do teor de umidade do sorvente

Foram pesados 2 g de fibra do resíduo em balança analítica marca Marte modelo AY220 com precisão de 0,0001 g do laboratório de Engenharia Química - PUCPR. O método utilizado foi o M1 (ABCP, 1974). As massas das amostras foram determinadas antes de colocar na estufa por 24 horas em temperatura $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a retirada das amostras da estufa, novamente foram determinadas as massas e dispostas em dissecador até o atingimento da temperatura ambiente. Novamente foram pesadas as amostras. Os ensaios foram realizados em quintuplicata.

Utilizando a EQUAÇÃO 5, foi possível determinar o teor de umidade das amostras.

$$U = \frac{A - B}{A} \cdot 100 \quad (5)$$

sendo:

U = teor de umidade (%)

A = massa das amostras antes da secagem na estufa (g)

B = massa das amostras secas após o processo de secagem (g)

3.2.1.2 Determinação da hidrofobicidade do sorvente

O ensaio de hidrofobicidade foi realizado no resíduo sólido (sorvente) no laboratório de Engenharia Química – UFPR, seguindo a metodologia utilizada por RIBEIRO *et al.* (2003). Foi colocado num béquer contendo 40 mL de água deionizada e 40 mL de hexano, 1g do resíduo desfragmentado por cortes de tesoura sob agitação constante por barra magnética oval 10x35 mm e agitador magnético Sargent. A velocidade aplicada na agitação foi de 180 rpm por um período de 3 minutos à temperatura ambiente de 20 °C. Após, foi deixado em repouso por 5 minutos até a completa separação das fases. Foram coletados os resíduos que ficaram em cada fase e pesados. O ensaio foi realizado em quintuplicata e consiste na distribuição de um sólido entre dois líquidos imiscíveis.

Para correlacionar a proporção de material transferido para a fase orgânica em relação à massa inicial do material, usou-se a EQUAÇÃO 6.

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_T} \cdot 100 \quad (6)$$

sendo:

H = grau de hidrofobicidade (%)

m_1 = massa do resíduo sólido na fase orgânica (g)

m_2 = massa do resíduo sólido na fase aquosa (g)

m_T = massa total do resíduo (g)

3.2.1.3 Análise do diâmetro das fibras do resíduo

As imagens realizadas na amostra *in natura* do resíduo foram obtidas pelo microscópio do fabricante Carl Zeiss Microscopy modelo ObserverD1 do laboratório Emultec – UFPR, utilizando o software de processamento de imagem AxionVision.

As captações das imagens foram realizadas com magnificações de 80x, 200x e 400x utilizando-se feixes eletrônicos com potência entre 2 a 8 KVA, na obtenção do diâmetro dos filamentos e amostragem da distribuição superficial entrelaçada das fibras.

3.2.2 Determinação da curva da viscosidade dos sorvatos (petróleo e óleo de xisto)

Utilizando-se viscosímetro Brookfield DV II + PRO acoplado ao banho termostático (FIGURA 13), juntamente com o software Rheocalc V3.3 Build 49-1 do laboratório Emultec da UFPR, foram realizadas análises de viscosidades para o petróleo e óleo de xisto avaliados. Nas análises foi utilizado o spindle SC4-34, devido sua faixa de leitura da viscosidade ser entre 30 a 600.000 cP. As análises da viscosidade de ambos os óleos foram realizadas nas temperaturas de 25 °C, 32 °C, 39 °C, 46 °C e 53 °C em triplicata, sendo realizadas 26 leituras em um intervalo de 10 segundos uma da outra.

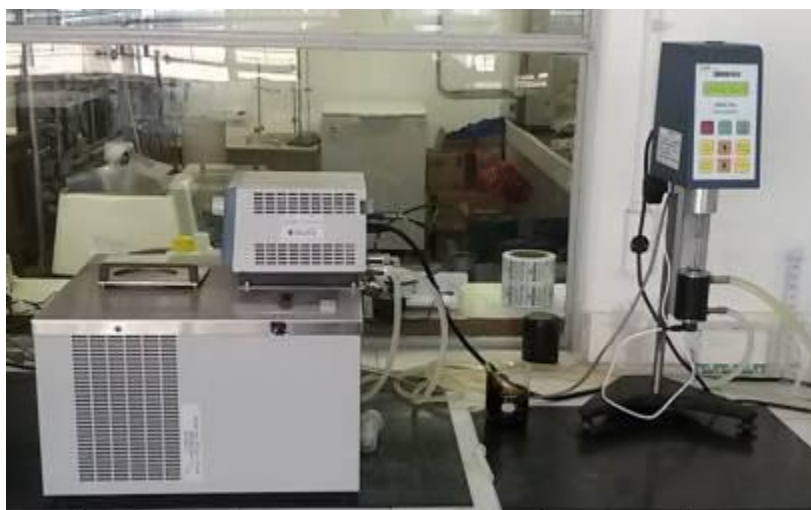


FIGURA 13 – VISCOSÍMETRO ACOPLADO AO BANHO TERMOSTÁTICO
FONTE: O autor (2015).

Os resultados da viscosidade foram demonstrados em função da temperatura, obtendo a curva de viscosidade de cada óleo.

Aplicando a lei de Andrade (EQUAÇÃO 7) foi elaborado o gráfico demonstrativo entre a relação da temperatura absoluta e o logaritmo da viscosidade com o objetivo de provisionar o comportamento do óleo à determinadas temperaturas (FOX, PRITCHARD e McDONALD, 2010).

$$\mu = A.e^{\frac{B}{T}} \quad (7)$$

sendo:

μ = viscosidade dinâmica (cP)

A e B = constantes obtidas por duas viscosidade de temperaturas diferentes

T = temperatura absoluta (K)

3.2.3 Sorção utilizando sistema estático em meio seco para o petróleo

Os ensaios para caracterização da capacidade de sorção de óleos em meio estático seco foram realizados seguindo o método descrito na norma F726-12 (ASTM, 2012). Este ensaio foi dividido em duas etapas: na primeira etapa a capacidade de sorção foi obtida após deixado o sorvente impregnado com óleo em escorrimento por força gravitacional em peneira e na segunda etapa a capacidade de sorção foi calculada depois do processo de centrifugação, conforme detalhamento a seguir.

3.2.3.1 Sorção após contato direto com o petróleo

Para os ensaios em sistema estático utilizando o petróleo, foram utilizadas amostras de resíduos em formato de discos circulares de aproximadamente 3 cm de diâmetro (FIGURA 14), os quais foram previamente pesados em balança analítica da marca Marte modelo AY220 com precisão de 0,0001 g.



FIGURA 14 – AMOSTRAS
FONTE: O autor (2015).

Foram feitos ensaios em quintuplicatas para os tempos de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos onde em béquer de 50 mL previamente tarado, colocou-se 10 mL de petróleo, sendo inserida cada amostra do resíduo por meio gravitacional em contato direto com o petróleo na temperatura de 20  C.

Após cada intervalo, as amostras foram dispostas num separador – peneira, durante um período de 20 minutos, com o objetivo de escoar o petróleo não retido, em seguida foram pesadas obtendo-se a massa total (amostra + óleo sorvido).

A capacidade de sorção em petróleo das amostras foi calculada através da equação direta de sorção (EQUAÇÃO 8).

$$S = \frac{S_t - S_0}{S_0} \quad (8)$$

sendo:

S = sorção (g óleo / g sorvente)

S_t = massa total das amostras sorvidas (g)

S_0 = massa seca do material sorvente (g)

3.2.3.2 Sorção após centrifugação das amostras

As amostras, após coletadas seus pesos conforme descrito no item 3.2.3.1, foram colocadas em centrífuga Janetki T23 em rotação 3.500 U/min (velocidade máxima do equipamento – severa) durante o tempo de 10 minutos para eliminar “excessos livres” de óleo.

Para a retirada do excesso livre de óleo (adsortivo que não sofreu o processo de absorção) das amostras de sorventes impregnadas durante o processo de centrifugação, foram utilizados separadores circulares - suportes (FIGURA 15) confeccionados em torno mecânico, em material alumínio com diâmetro de 3 cm e espessura de 1 cm contendo 24 furos para possibilitar o escoamento do óleo. Foram introduzidos dentro do tubo de centrifugação (FIGURA 16).



FIGURA 15 – SEPARADORES EM ALUMÍNIO
FONTE: O autor (2015).



FIGURA 16 – ÓLEO SEPARADO DURANTE PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO
FONTE: O autor (2015).

Todas as amostras após a centrifugação foram pesadas em balança analítica da marca Marte modelo AY220 com precisão de 0,0001 g para a obtenção do peso total.

A capacidade de sorção em petróleo das amostras após a centrifugação foi calculada através da mesma EQUAÇÃO 8, descrita no item 3.2.3.1.

3.2.4 Sorção utilizando sistema estático em meio seco para o óleo de xisto

Conforme a norma F726-12 (ASTM, 2012), os ensaios realizados para esta etapa seguiram os mesmos procedimentos descritos no item 3.2.3 – Sorção utilizando sistema estático em meio seco, porém o óleo de sorção utilizado foi o óleo de xisto, usando-se 10 mL para cada etapa dos testes (FIGURA 17). Os cálculos utilizados foram os mesmos ao do item já mencionado.



FIGURA 17 – AMOSTRAS PARA ENSAIO DE SORÇÃO COM O ÓLEO DE XISTO
FONTE: O autor (2015).

3.2.5 Sorção utilizando sistema estático em meio aquoso para o petróleo e óleo de xisto

Para estes ensaios, a metodologia de confecção e pesagem das amostras seguiu-se o mesmo utilizado no item 3.2.3. – Sorção utilizando sistema estático em meio seco. De acordo com a método descrito na F726-12 (ASTM, 2012), em bquer de 50 mL foi adicionado 20 mL de água deionizada e 5 mL de óleo (petróleo ou óleo

de xisto). As amostras de sorvente foram inseridas por contato gravitacional direto com as misturas de petróleo/água deionizada e óleo de xisto/água deionizada. O processo de sorção para as misturas se procedeu na temperatura ambiente de 20 °C. Os ensaios foram realizados nos tempos de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos em quintuplicata.

Após cada intervalo, as amostras foram dispostas num separador – peneira, durante um período de 20 minutos, com o objetivo de escoar a mistura petróleo/água deionizada ou óleo de xisto/água deionizada não retida. Em seguida as amostras foram pesadas em balança analítica utilizando placas de vidro devidamente taradas.

A capacidade de sorção das amostras foi calculada através da EQUAÇÃO 9 – sorção total em solução com água.

$$S_T = \frac{(P_f - P_i) - P_{H_2O}}{P_i} \quad (9)$$

sendo:

S_T = sorção total (g óleo / g sorvente)

P_i = peso inicial da amostra (g)

P_f = peso após a sorção (g)

P_{H_2O} = peso de água sorvida (g)

De acordo com a norma D95-99 (ASTM, 1999), para determinar a massa de água que foi sorvida, a quantidade necessária de amostra a ser destilada no processo de sorção em mistura aquosa foi o suficiente para acumular pelo menos 0,1 mL de água no coletor do destilador. Caso a amostra de sorvente não apresente quantidade de água acima de 0,1 mL o teor de água sorvido foi considerado nulo e o cálculo de sorção foi realizado utilizando a EQUAÇÃO 8.

3.2.6 Determinação do teor de água sorvido pelas amostras por destilação

Para determinar a quantidade de água presente no material sorvente após o processo de sorção em meio aquoso foi utilizado o ensaio da destilação descrito pela norma D95-99 (ASTM, 1999).

O método consiste na destilação da amostra do sorvente após ser usado no ensaio de sorção com uma mistura de arraste formada por 20% de tolueno e 80% de xileno. A quantidade de água presente no material sorvente foi arrastada pelo vapor gerado a partir do aquecimento em 103 °C da mistura dos solventes foi retido pelo coletor. O aquecimento foi realizado por manta aquecedora de potência 480 W com regulagem de temperatura.

No esquema de montagem do equipamento (FIGURA 18) consiste de um balão com a solução tolueno/xileno contendo a amostra do sorvente que foi conectado a um coletor *dean stark* e este a um condensador. O material evaporado condensado escoou no coletor e a água sendo mais densa, ficou retida na parte inferior e a mistura de arraste foi depositada na parte superior do coletor. O excedente da mistura de arraste condensado retornou ao balão de destilação enquanto que a água coletada se separou da fase orgânica. A quantificação (mL) da água foi possível ser realizada pelo menisco que foi formado (interface de separação) em relação à escala de leitura do coletor.

O tempo requerido pela norma foi o tempo em que não ocorre a variação no volume de água coletada dentro do intervalo de 5 minutos.

Adotando a densidade da água em aproximadamente 1 g/cm³, pode-se obter quantidade de água na amostra em gramas. Aplicando a EQUAÇÃO 9, obtém-se a capacidade de sorção de óleo do sorvente em meio aquoso.

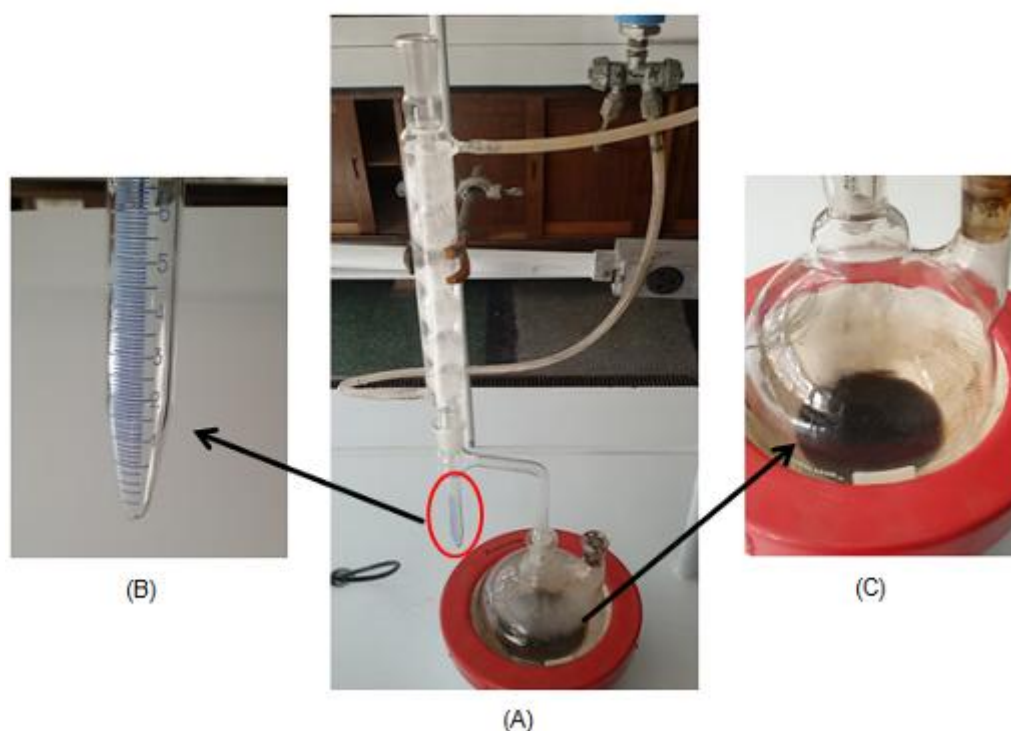


FIGURA 18 – (A) ESQUEMA DE MONTAGEM PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA POR DESTILAÇÃO ASTM D95-99; (B) COLETOR PARA RETENÇÃO DE ÁGUA; (C) PORÇÃO DE AMOSTRA PARA DESTILAÇÃO.

FONTE: O autor (2015).

3.2.7 Sorção utilizando sistema dinâmico em meio aquoso para o petróleo e óleo de xisto

Para estes ensaios, a metodologia de confecção e pesagem das amostras seguiu-se o mesmo utilizado no item 3.2.3. – Sorção utilizando sistema estático em meio seco. Baseando-se na norma F726-12 (ASTM, 2012), em béquer de 200 mL foi adicionado 150 mL de água deionizada e 5 mL de óleo (petróleo ou óleo de xisto). As amostras de sorvente nas misturas entre petróleo/água deionizada e misturas óleo de xisto/água deionizada foram submetidas à agitação constante por 5 minutos. Foi utilizado uma barra magnética oval 10x35 mm e agitador magnético Sargent com velocidade de 500 rpm. O processo de sorção para as misturas se procedeu na temperatura ambiente de 20 °C. Os ensaios foram realizados nos tempos de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos em quintuplicata.

Após cada intervalo, as amostras foram dispostas num separador – peneira, durante um período de 20 minutos, com o objetivo de escoar o petróleo/água deionizada ou óleo de xisto/água deionizada não retida. Em seguida as amostras foram pesadas em balança analítica utilizando placas de vidro devidamente taradas. As capacidades de sorção das amostras foram calculadas através da EQUAÇÃO 9 – sorção total em solução com água.

3.2.8 Cinética de sorção

Adaptando o método descrito na norma F726 (ASTM, 2012) dos ensaios de sorção realizados para os sistemas estático seco e aquoso e dinâmico aquoso, foi possível caracterizar a cinética de sorção dos óleos pelo sorvente de polipropileno (Lin et al., 2012; Wei et al., 2003). Os resultados obtidos são apresentados na correlação de massa de óleo sorvida pelo sorvente em função do tempo de contato.

As amostras de sorventes estavam em temperatura ambiente de 20 °C e os testes foram realizados em quintuplicata para os tempos de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos.

Para a determinação das constantes de velocidade do processo de sorção e da capacidade de sorção no equilíbrio foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (equação de Lagergren) e pseudo-segunda-ordem, sendo utilizados a EQUAÇÃO 2 e EQUAÇÃO 4, respectivamente.

Equação pseudo-primeira-ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Foi efetuada a integração da equação diferencial, chegando-se na equação linearizada da velocidade de sorção (EQUAÇÃO 2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (2)$$

Onde q_e (g.g^{-1}) é a capacidade de sorção no equilíbrio, q_t (g.g^{-1}) a capacidade de sorção em função do tempo, k_1 (min^{-1}) a constante da taxa de sorção de pseudo-primeira-ordem e t o tempo.

Equação pseudo-segunda-ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Foi efetuada a integração da equação diferencial, chegando-se na equação linearizada da velocidade de sorção (EQUAÇÃO 4).

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (4)$$

Onde q_e é a capacidade de sorção no equilíbrio, q_t a capacidade de sorção em função do tempo t e k_2 ($\text{g.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de sorção de pseudo-segunda-ordem.

Foram plotados os gráficos $\ln(q_e - q_t)$ vs t para modelo cinético pseudo-primeira-ordem e t/q_t vs t para modelo cinético pseudo-segunda-ordem, sendo a capacidade de sorção q_t calculado para cada tempo pré-determinado. Com os gráficos elaborados, foram linearizadas as retas de cada mecanismo para o ajuste dos dados experimentais, obtendo o coeficiente de determinação (R^2).

Com os modelos das equações cinéticas elaborados, foi realizada a análise da distribuição dos valores experimentais por meio da projeção gráfica entre os dados experimentais *versus* modelo, delimitando um percentual positivo e negativo em relação à reta da previsão do modelo.

3.2.9 Sorção em leito fixo (coluna com resíduo) para o petróleo e óleo de xisto

Foram introduzidos resíduos de polipropileno do processo de *meltblown* em colunas de vidro com diâmetro interno de 35 mm e altura interna de 300 mm, como forma de recheio para o ensaio da capacidade de limpeza de águas contaminadas por petróleo e óleo de xisto, conforme apresentado na FIGURA 19.

Para cada ensaio o recheio interno foi montado com altura aproximada de 120 mm do resíduo em estudo apresentando massa aproximada de 110 g.

Seguindo a metodologia adotada por Lima *et al* (2010), as misturas óleo/ água destilada foram preparadas na proporção 1:7, respectivamente, num total de 80 mL cada mistura, sendo agitadas por um período contínuo de 5 minutos em temperatura ambiente. Na seqüência as misturas foram colocadas nas colunas percolando o leito fixo pela ação da gravidade não apresentando inchaço nas fibras durante a passagem das misturas.

Os ensaios foram realizados em triplicata para as misturas petróleo/ água deionizada e óleo de xisto/água deionizada, sendo coletadas amostras das correntes de saída nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 minutos.

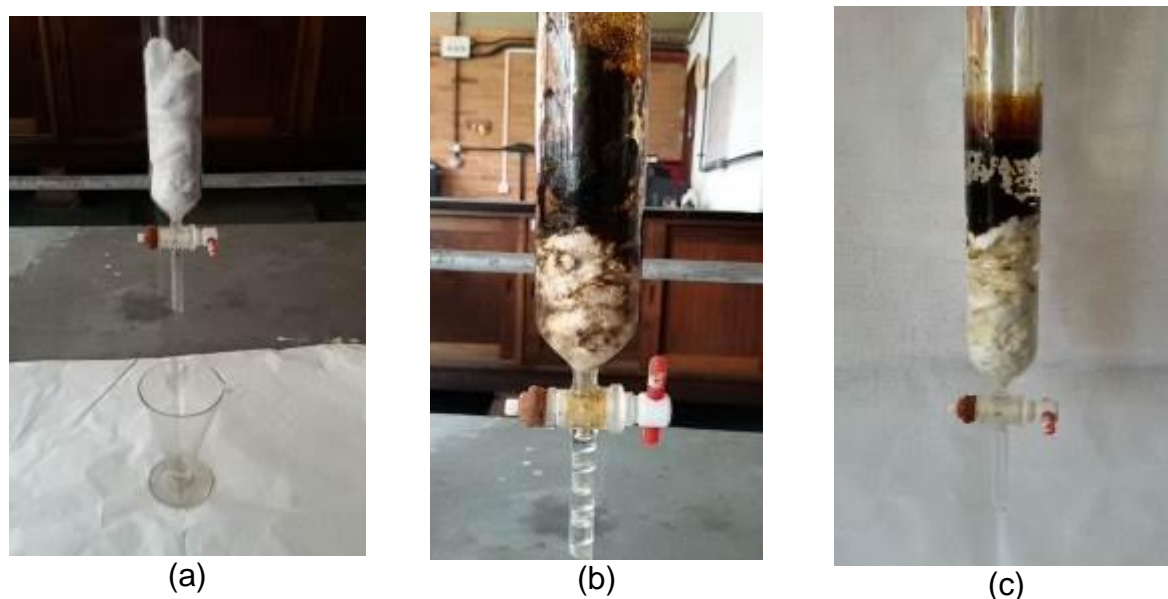


FIGURA 19 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PURIFICAÇÃO DA ÁGUA: (A) ESQUEMA INICIAL, (B) PURIFICAÇÃO DA MISTURA ÁGUA / PETRÓLEO, (C) PURIFICAÇÃO DA MISTURA ÁGUA / ÓLEO DE XISTO

FONTE: O autor (2015).

Cada corrente de saída foi analisada por cromatografia gasosa com coluna VF – 5 ms (30x0,25) Varian, vazão da gás hélio 7.0 (air liquide) de 1 mL/min, velocidade linear de 38,9 cm/s, com detector íon trap Saturn 2100C GC MS Varian, análise com padrão interno de Fluorbenzeno 50ppb e padrão surrogate p-Bromofluorobenzeno 50ppb (FIGURA 20), utilizando o cromatógrafo GC/MS marca Varian, com temperatura do injetor de 180 °C, seguindo a rampa de temperatura de 40, 130 e 145 °C com tempo total 3,50, 5,30 e 9,30 minutos, respectivamente. Foi obtido a concentração (ppm) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX, em água.



FIGURA 20 – CROMATÓGRAFO GC/MS VARIAN
FONTE: O autor (2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados que serão apresentados a seguir foram comparados com estudos semelhantes realizados por vários autores em diversas localidades.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SORVENTE

4.1.1 Teor de umidade do sorvente

A umidade do resíduo de fibras de polipropileno *in natura* (EQUAÇÃO 5), de acordo norma M1 (ABCP, 1974), foi de $0,11\% \pm 0,042$. Essa característica tem uma grande influência na absorção capilar (SOKKER *et al*, 2011). O aumento da umidade dos poros gera um aumento no gradiente de absorção de água, com isso o coeficiente de absorção diminui (SOKKER *et al*, 2011). Assim, a baixa umidade deste sorvente sugere que o mesmo não é higroscópico, o que diminuiria a interferência da água, como por exemplo, para os ensaios de sorção em meio aquoso (ASTM, 1999). Esse valor foi inferior ao observado para biomassa de *Salvinia* sp *in natura* (11,5%), uma planta aquática conhecida como samambaia flutuante de águas doces (RIBEIRO, 2000). Nos estudos da paina por Annunciado (2005), obteve teor de umidade de 9,2% e Tanobe *et al*, (2005) obteve 7,8% de teor de umidade para a bucha vegetal estudada.

Zaro (2014), nos ensaios de sorção para mantas de não tecido de polipropileno em mistura petróleo e água, o sorvente reteu 1,79 g de água por g de sorvente, o que ficou em torno de 1,2% de umidade na manta.

Nos ensaios de sorção de óleo em água para mantas de polipropileno realizados por Teas *et al*. (2001), o sorvente estudado sorveu até 5,5 g de água por g de sorvente.

4.1.2 Hidrofobicidade do sorvente

A hidrofobicidade (EQUAÇÃO 6) foi $99,56\% \pm 0,17$. Esse parâmetro é um indicativo que esse sorvente será mais facilmente molhado pelos compostos orgânicos (óleo) do que pela água devida sua característica fortemente apolar, o que também foi comprovado no ensaio de teor de umidade. O valor observado foi superior ao descrito para sorventes comerciais de polipropileno, tipo A (85,0%), B (80,1%) e C (95,2%), bem como para fibras vegetais de paina (97,6%), serragem (56,5%), fibra de coco (38,6%) e rejeitos folhosos (86,9%) (ANNUNCIADO, 2005). Isto sugere que o sorvente do estudo pode ser melhor matriz de sorção para remoção e limpeza de áreas que sofreram derramamento de óleo.

Sugere-se que esta elevada hidrofobicidade está relacionada às forças de Van der Waals juntamente com o processo de transformação do polipropileno onde aplica-se um estiramento dos filamentos com melhor eficiência.

4.1.3 Análise do diâmetro das fibras do resíduo

As imagens das fibras do resíduo revelaram que os filamentos estão dispostos de forma desordenada (FIGURA 21) e formam uma matriz com cavidades não uniformes. Isto é compatível com o processo utilizado para a geração da matéria que compõe esse resíduo. Também pode ser observado que alguns filamentos estão individualizados ou agregados. Nas imagens (b) e (c) os pontos mais escuros são filamentos sobrepostos o que causa o aspecto de emaranhados.

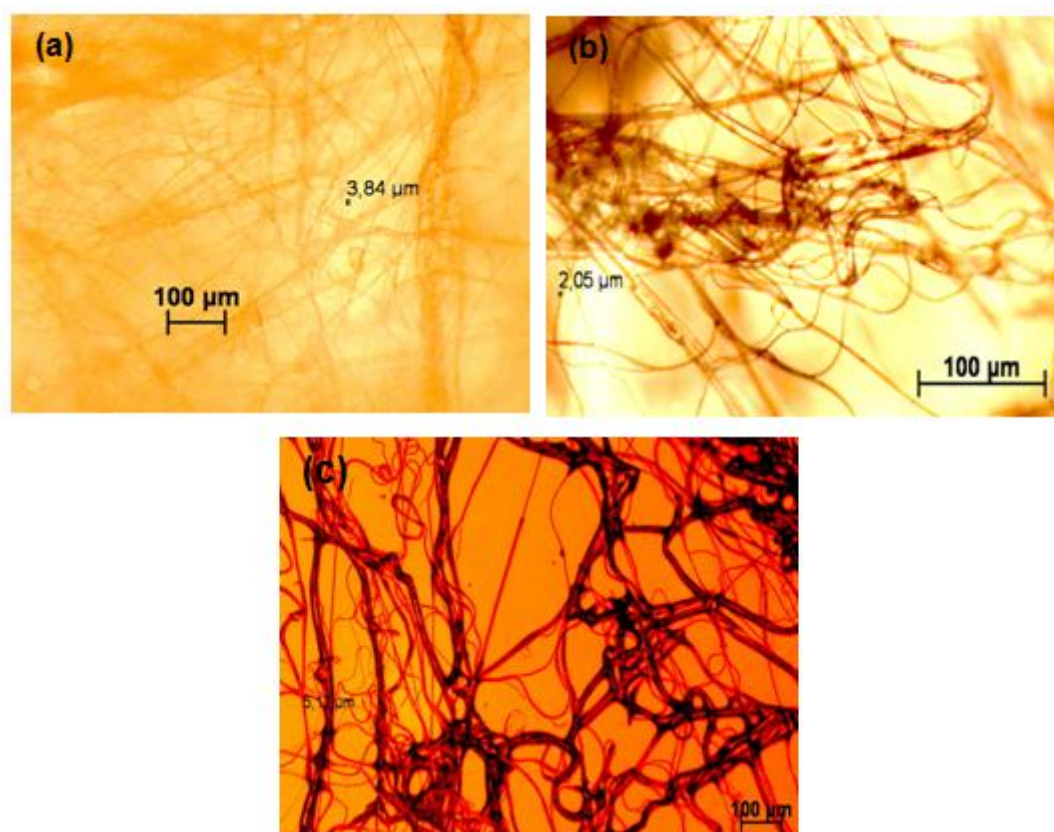


FIGURA 21 – IMAGENS EM MICROSCOPIA ÓTICA DAS FIBRAS DO RESÍDUO DE POLIPROPILENO: (a) AMPLIAÇÃO 80x 2,4KVA; (b) AMPLIAÇÃO 200x 5,8KVA; (c) AMPLIAÇÃO 400x 6,7KVA.

FONTE: O autor (2015).

A capacidade de sorção do resíduo está diretamente ligada ao processo de como a fibra de polipropileno é formada (ELISSON *et al*, 2007). As fibras geralmente apresentam uma superfície de aspecto rugoso e quanto mais irregular for a superfície de um sorvente maior será sua área superficial, ou seja, maior quantidade de sítios ativos para deposição de óleo (SINGH *et al*, 2013). Estas características dos filamentos do resíduo apresentaram diâmetros de 2 a 5 µm. Wei *et al* (2012) relatou diâmetros de 0,9 a 10 µm para não tecido de polipropileno, também obtido por *meltblown* por dois fabricantes não revelados, bem como, as condições operação.

Bara (2011) relata que a capacidade de sorção foi maior para fibras com menor diâmetro em um mesmo volume, aumentando a área de contato. Sugere também uma interação para a capacidade de sorção em relação a presença e quantidade de estruturas tipo “escamas” na superfície dos sorventes estudados. A paina não apresentava “escamas” na superfície das fibras. Os pelos caninos

apresentavam maior quantidade de “escamas”. Os ensaios de sorção mostraram uma maior capacidade para a paina na retenção de óleo. Admitindo uma polidispersão uniforme para o resíduo em estudo e os avaliados por Wei *et al* (2012), isso implicaria uma área superficial de contato de $0,07 \mu\text{m}^2$ maior para o resíduo em avaliação. Logo, seria necessário menos sorvente do resíduo em estudo para a operação de limpeza, descontaminação ou ambas.

Os filamentos de não tecido de polipropileno, obtidos por *meltblown* ou *spunbond*, pois não foi revelado por Zaro (2014), apresentavam diâmetros de 19,5 μm , 29,3 μm e 177 μm , ou seja, variação de 19,5 a 177 μm . Assim posto, o resíduo em estudo revelou área superficial cerca de $0,17 \mu\text{m}^2$ maior do que o não tecido de polipropileno avaliado por Zaro (2014).

Outros tipos fibras, como paina, pêlo de poodle e pêlos caninos misturados apresentaram diâmetros de 21,5, 28,2 e 30,1 μm , respectivamente (BARA, 2011); ou seja, também superiores ao do resíduo em estudo.

Lin *et al.* (2012) salientam a importância que a porosidade das fibras tem sobre processos de sorção de óleo devido ao fato de potencializar o fenômeno da capilaridade, Singh *et al.* (2013) relata que a combinação de uma maior área superficial e menor diâmetro das fibras resulta em um maior número de sítios ativos na superfície da fibra para sorção e intensifica a sorção por capilaridade entre as fibras, o que representa maior sorção de óleo.

4.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA DA VISCOSIDADE DOS SORVATOS

O aumento da temperatura provocou redução da viscosidade (FIGURA 22), sendo que as tendências foram similares e a viscosidade do óleo de xisto foi sempre inferior ao do petróleo. A densidade do petróleo foi de $0,924 \text{ g/cm}^3$ enquanto que a do óleo de xisto foi de $0,898 \text{ g/cm}^3$ para mesma temperatura de 20 °C. Este efeito já era esperado devido a relação da temperatura ser inversamente proporcional às viscosidades dos óleos utilizados nos ensaios.

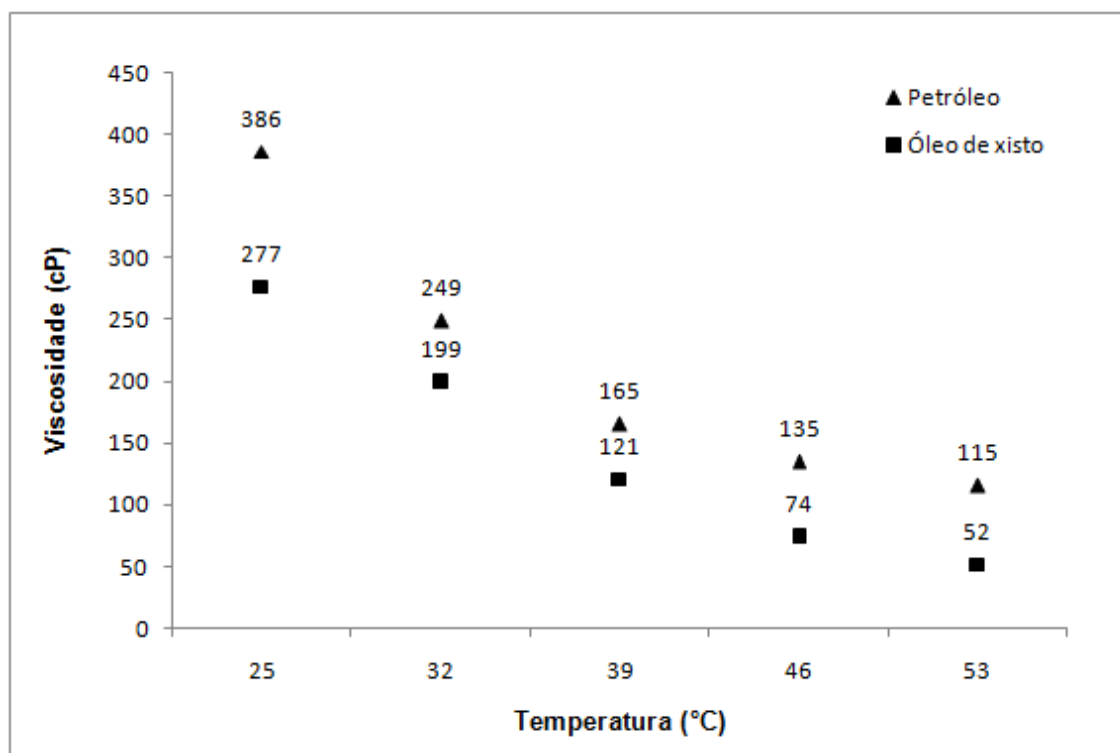


FIGURA 22 – VISCOSIDADE DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
 FONTE: O autor (2015).

O petróleo a 25°C apresentou viscosidade de 386 cP (taxa de cisalhamento de 23) e o óleo de xisto apresentou 277 cP (taxa de cisalhamento de 56). A elevação da temperatura a 53 °C, alterou a viscosidade para 115 cP (taxa de cisalhamento de 47) e 52 cP (taxa de cisalhamento de 47), respectivamente.

A relação (FIGURA 23) entre a temperatura absoluta e o logaritmo da viscosidade obtida pela lei de Andrade (EQUAÇÃO 7) pode ser descrita por uma reta para faixa de 25 a 53°C e pode ser usada para previsão do seu comportamento (FOX, PRITCHARD e McDONALD, 2010). Esse comportamento revela que a remoção do óleo a baixa temperatura será mais difícil. Ainda, extrapolando para temperaturas inferiores, a capacidade de difusão do óleo sobre o tecido será ainda mais agravada, pois da taxa de difusão irá diminuir interferindo na penetração no sorvente (BISTAFÁ, 2010).

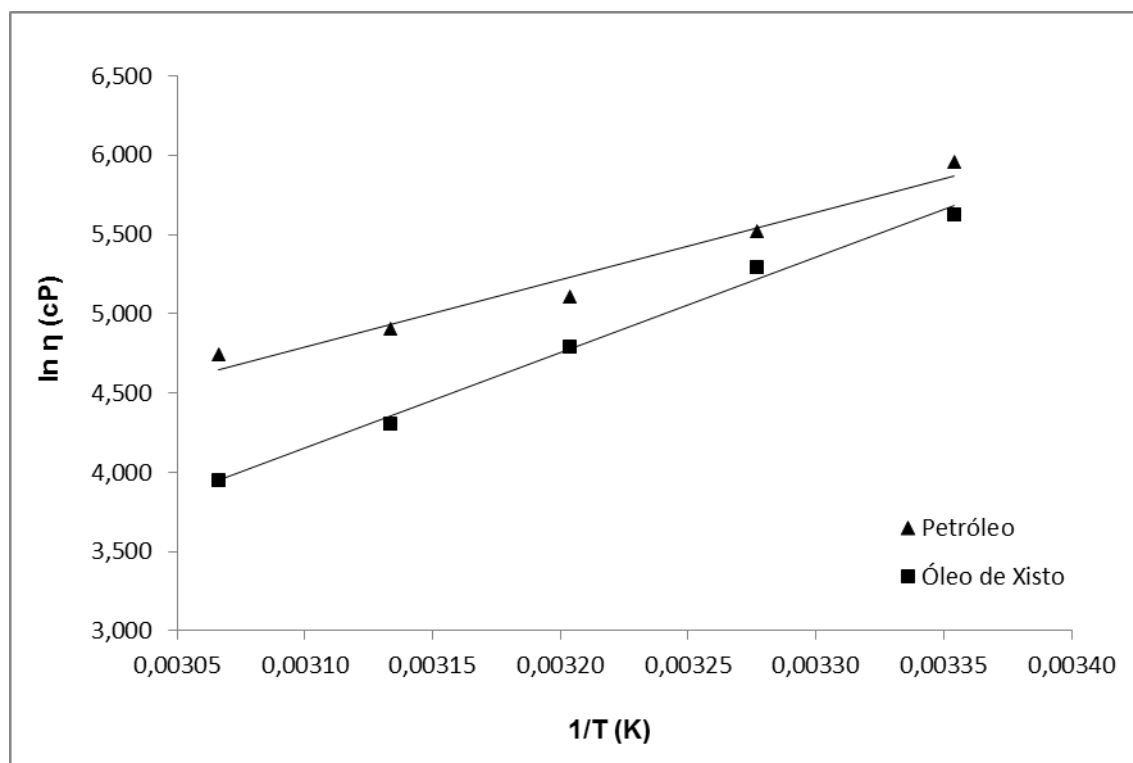


FIGURA 23 – EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO
 FONTE: O autor (2015).

O uso de uma equação que seja ajustada a um comportamento da viscosidade do óleo em relação à temperatura do ambiente é essencial para o desenvolvimento de ferramentas necessárias para a execução de um plano de combate em um derramamento de óleo. Na FIGURA 23 foi realizado uma tentativa de ajuste do comportamento da viscosidade do óleo em relação a extrapolação da temperatura com uma equação logarítmica simples para o petróleo ($y = 4236x - 8,341$) e óleo de xisto ($y = 6017x - 14,50$). Verifica-se que a qualidade do ajuste foi satisfatória em virtude dos altos coeficientes de determinação para as retas plotadas do petróleo ($R^2=0,964$) e óleo de xisto ($R^2=0,993$).

Segundo Bara *apud* Ribeiro (2011), a paina apresentou capacidade de sorção alta para óleos mais viscosos, enquanto que a *Salvínea sp.* tem capacidade de sorção maior em óleos pouco viscosos, isto em função da área de adsorção e facilidade de penetração nos poros.

O óleo com viscosidade maior apresenta uma melhor facilidade de formar filmes, isto devido seu comportamento de fluido ser menor em relação ao óleo menos viscoso (BISTAFA, 2010), deste modo, a contaminação poderá ser mais severa, mas também a sua sorção poderá ser mais facilitada.

Nos estudos de Wei et al. (2012), foi utilizado petróleo bruto de viscosidade 18,7 cP (a 20 °C) e obteve sorção menor em relação ao resíduo em estudo. Os sorventes de MB1 e MB2, ambos materiais de meltblown, sorveram em torno 9,0 e 7,7 g.g⁻¹, respectivamente.

4.3 SORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO EM MEIO SECO

4.3.1 Capacidade de sorção após escorrimento do óleo não sorvido (1ª etapa)

A capacidade de sorção (TABELA 2), obtida pela diferença da massa final e inicial (EQUAÇÃO 8), revelou um comportamento diretamente proporcional e descrito por uma função logarítmica para o petróleo ($y = 2,446\ln(x) + 16,437$) e para o óleo de xisto ($y = 2,439\ln(x) + 11,357$), representados na FIGURA 24 e FIGURA 25, respectivamente. Os coeficientes de correlação foram elevados para ambas as curvas.

TABELA 2 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20°C EM MEIO SECO

Tempos (min)	Petróleo			Óleo de Xisto		
	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança
5	20,31	0,97	1,21	15,45	0,90	1,12
10	21,49	2,06	2,56	16,18	1,05	1,30
20	24,62	1,02	1,27	18,93	1,42	1,77
40	25,07	1,21	1,51	20,74	1,07	1,33
80	27,95	0,94	1,17	22,86	1,14	1,41
160	28,22	0,85	1,06	22,91	1,22	1,51

FONTE: O autor (2015).

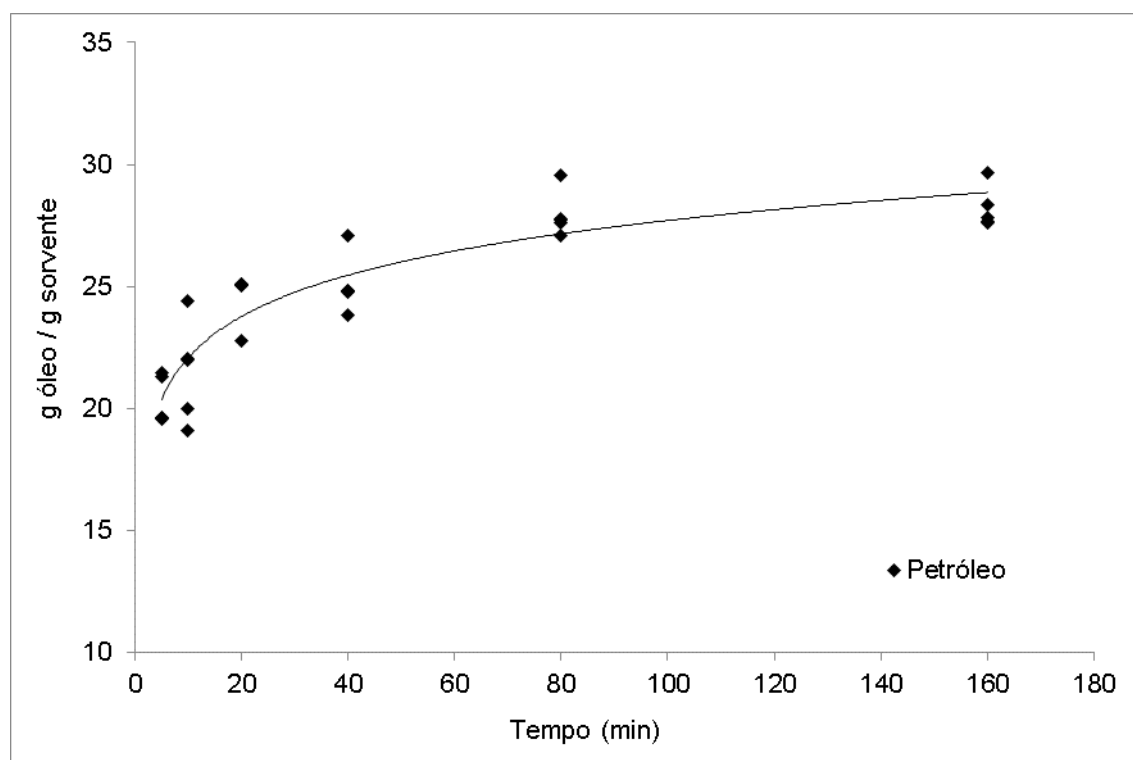


FIGURA 24 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO SECO
 FONTE: O autor (2015).

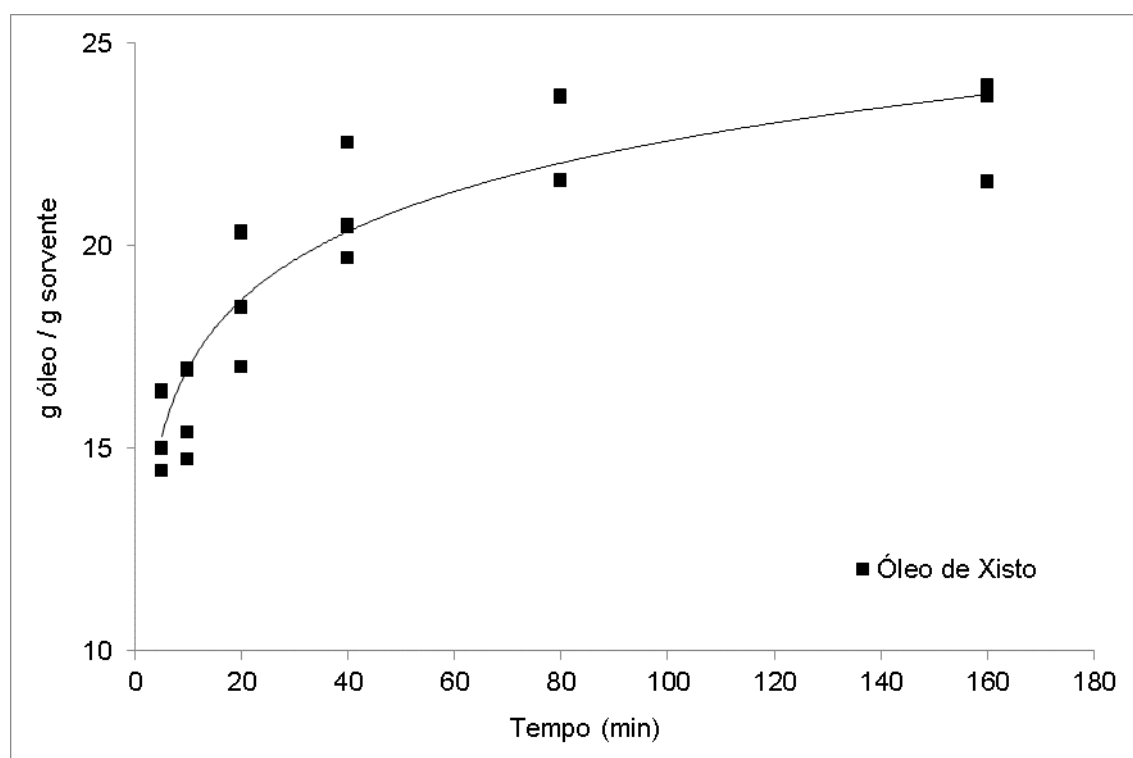


FIGURA 25 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO SECO
 FONTE: O autor (2015).

Observa-se que a velocidade de sorção para ambos os óleos foi mais representativa durante os primeiros 5 minutos chegando acima de 70 % para o petróleo e 67% para o óleo de xisto, com desvio padrão médio de 1,18 e 1,11, respectivamente. Também para ambos os óleos a sorção em massa entre os tempos de 80 e 160 minutos variou abaixo de 0,5 g, o que infere que o mecanismo de sorção está entrando em equilíbrio.

Verificando as curvas de sorção apresentadas na FIGURA 24 e FIGURA 25, os coeficientes de correlação de Pearson (R) obtidos foram de 0,92, inferindo uma dispersão adequada dos valores em relação à capacidade de sorção.

Nos ensaios, o resíduo apresentou maior capacidade de sorção para o petróleo, chegando a $28,2 \text{ g.g}^{-1}$. Outros fatores poderiam estar influenciando para a sorção de o petróleo ter sido maior, como o gradiente de concentração de óleo, temperatura do óleo, porosidade e diâmetro das fibras. Porém este favorecimento só ocorreria se o sorvente tivesse sido alterado ou ocorresse aumento da temperatura do petróleo, ou ainda o processo de sorção não ocorresse em meio homogêneo. Como não houve nenhuma interferência destes fatores, a viscosidade foi o motivo principal.

Neste caso o óleo de xisto devido ser menos viscoso tem comportamento mais fluido que o petróleo e, portanto, no processo de escorrimento, saiu com mais facilidade.

De acordo com Bara (2011), a capacidade de sorção obtida em seus estudos para a manta de polipropileno foi de 7,3 g de petróleo por g de manta de polipropileno para um petróleo com viscosidade de aproximadamente 130 cP. Em seus ensaios não apresentou o coeficiente de determinação e nem o desvio padrão, não sendo possível efetuar uma melhor comparação da eficiência de sorção entre os sorventes.

Nos ensaios de sorção realizados por Zaro (2014) para sistema estático homogêneo para amostras de mantas de polipropileno, a capacidade de sorção para petróleo de viscosidade 18 cP (19,7 °C) foi $12,24 \text{ g.g}^{-1}$. Para os ensaios com óleo lubrificante com viscosidade de 931 cP (24 °C), a capacidade de sorção pela manta de PP foi de $18,96 \text{ g.g}^{-1}$.

A empresa ECOSAFE (2010), relata que a capacidade de sorção de sua manta de polipropileno é de 7 a 12 vezes o seu peso.

Observa-se que o resíduo estudado de polipropileno apresentou uma capacidade de sorção para o petróleo de até 24 vezes o seu peso e para o óleo de xisto de até 19 vezes o seu peso. Correlacionando a capacidade de sorção entre o petróleo e óleo de xisto para o mesmo meio homogêneo, o sorvente apresentou melhor capacidade para sorver o petróleo. Este fator está diretamente ligado a viscosidade do óleo. A viscosidade afeta o processo de sorção em materiais sorventes.

Wei *et al.* (2012) mostraram que o aumento da viscosidade foi capaz de aumentar a capacidade de sorção de petróleo por diferentes sorventes de não-tecidos de polipropileno. Porém, ocorreu diminuição na penetração capilar do óleo nos pequenos poros dos materiais sorventes.

A capacidade de sorção para sorventes de polipropileno aumenta ou diminui de acordo com o processo ao qual o resíduo é gerado. Nos processos utilizados para a formação dos sorventes comerciais, normalmente não possuem o mesmo estiramento dos filamentos das fibras aos quais onde o resíduo é formado. Este estiramento é influenciado por uma pressão de ventilação alinhada com um processo de sucção dos filamentos que saem por uma matriz acoplado a uma extrusora. O resíduo em estudo é proveniente de uma máquina destinada ao processo de produção de matéria prima para fraldas a qual apresenta alta tecnologia para produção de fibras em escala nano e os sorventes comerciais geralmente são produzidos em máquinas com processos menos refinados.

4.3.2 Capacidade de sorção após centrifugação do óleo não sorvido (2ª etapa)

A capacidade de sorção (TABELA 3) para o petróleo e óleo de xisto, seguindo o mesmo método apresentado no item 3.2.3.1 (EQUAÇÃO 8), revelou o mesmo comportamento diretamente proporcional e descrito por uma função logarítmica para o petróleo ($y = 0,288\ln(x) + 1,431$) e para o óleo de xisto ($y = 0,232\ln(x) + 0,920$), representados na FIGURA 26 e FIGURA 27, respectivamente. Os coeficientes de correlação foram elevados para ambas as curvas.

TABELA 3 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO APÓS A CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C

Tempos (min)	Petróleo			Óleo de Xisto		
	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança
5	1,84	0,05	0,07	1,28	0,02	0,03
10	2,15	0,23	0,29	1,45	0,07	0,09
20	2,31	0,10	0,13	1,64	0,07	0,09
40	2,46	0,14	0,17	1,74	0,08	0,10
80	2,79	0,13	0,16	2,03	0,09	0,11
160	2,82	0,14	0,18	2,04	0,13	0,17

FONTE: O autor (2015).

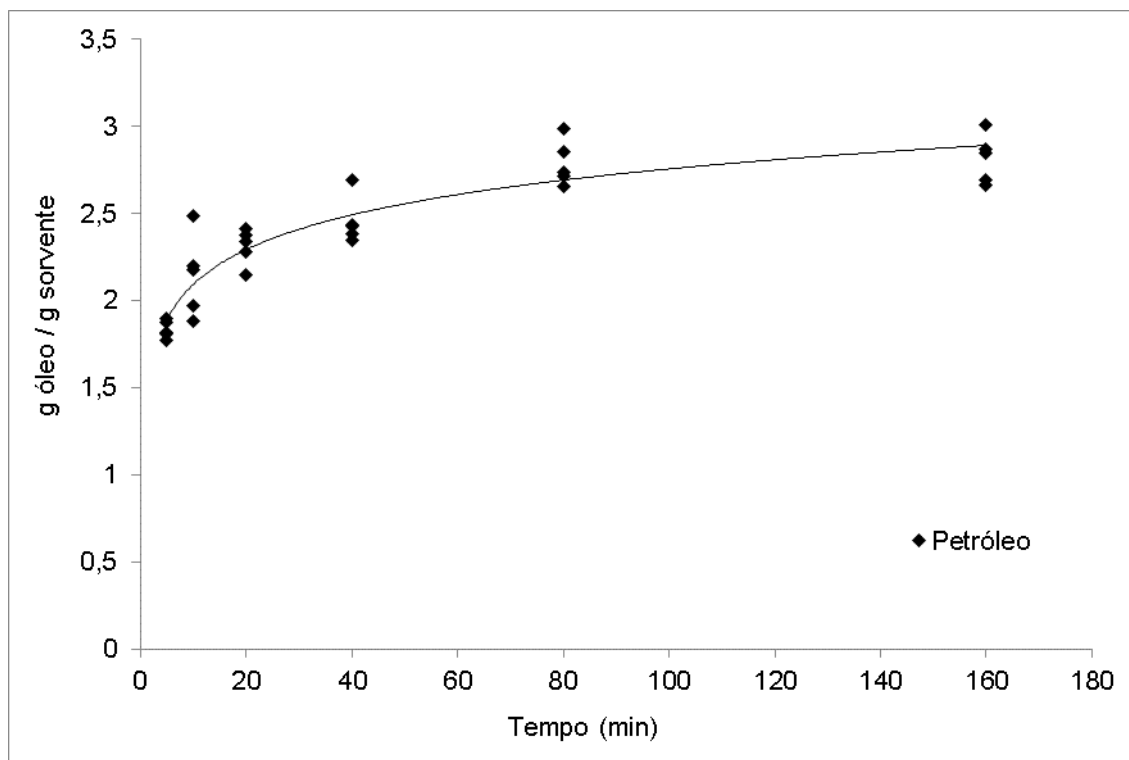


FIGURA 26 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO APÓS CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C
FONTE: O autor, 2015.

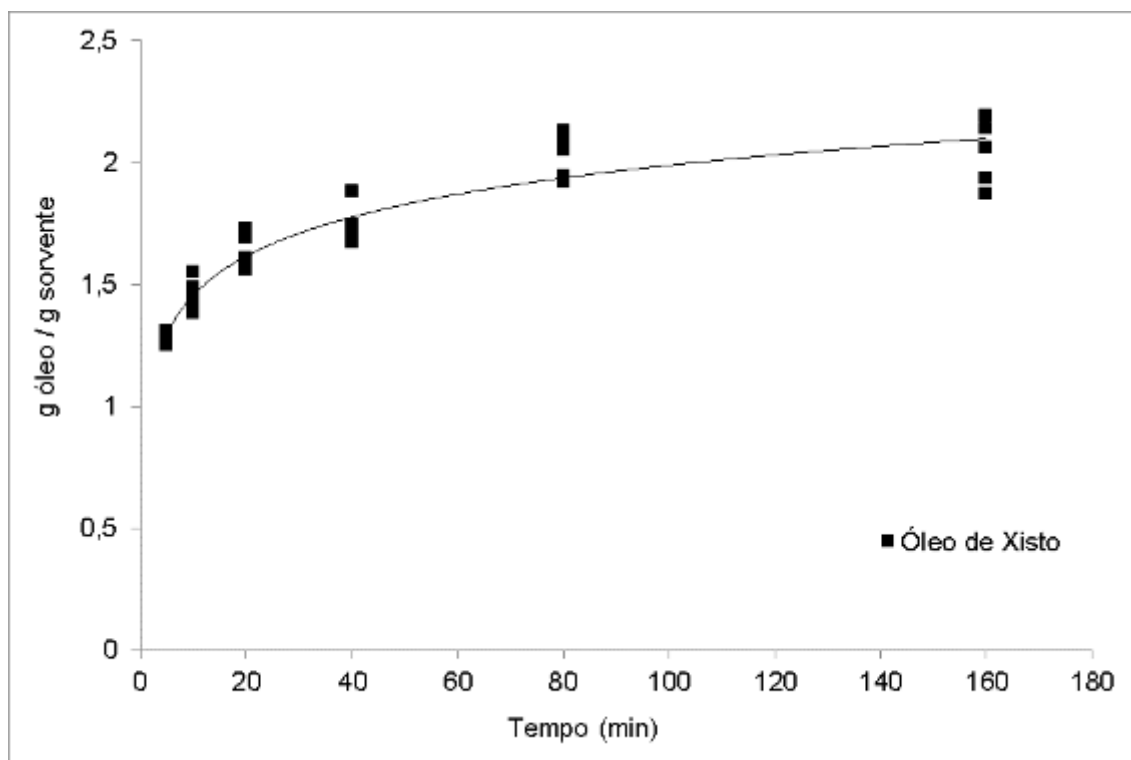


FIGURA 27 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO APÓS CENTRIFUGAÇÃO A 20 °C
 FONTE: O autor, 2015.

O comportamento do sistema de sorção após a centrifugação seguiu a similaridade da etapa 1, onde obteve a maior representatividade da velocidade de sorção logo nos primeiros 5 minutos de contato, apresentando acima de 65 e 62% na sorção do petróleo e óleo de xisto, respectivamente, com desvio padrão médio abaixo de 0,2.

Neste processo, novamente o petróleo apresentou maior capacidade de sorção em massa, porém ao comparar a sorção entre os óleos no tempo de 160 minutos, a diferença de sorção está abaixo de $0,8 \text{ g.g}^{-1}$.

Analisando as curvas de sorção apresentadas nas FIGURA 26 e FIGURA 27, os coeficientes de correlação (R) obtidos foram de 0,92 e 0,95 para o petróleo e óleo de xisto, respectivamente. Tal comportamento sugere uma dispersão adequada dos valores em relação à capacidade de sorção e similares ao processo da 1ª etapa.

Com o processo de centrifugação, o óleo excedente da superfície é retirado através da força centrífuga que exerce sobre o fluido contido na amostra. Com isso, permanece no sorvente apenas o óleo que realmente sofreu o processo de absorção, ou seja, o óleo que penetrou nos poros de sua estrutura.

Neste processo, observa-se que a quantidade de petróleo sorvido sofreu redução de 90% e a quantidade óleo de xisto sorvido sofreu redução de 91% em relação a sorção de ambos os óleos no processo da 1ª etapa, onde retira-se o excedente de óleo superficial. Esta porcentagem de redução só foi possível pela ação da força centrífuga.

Esta possibilidade da retirada de grande parte do óleo do sorvente infere a possibilidade da reutilização do óleo para fins energéticos como queima em caldeiras como a possibilidade de reutilização como óleo para o qual foi produzido.

Nesta análise o óleo que não sofreu a ação da capilaridade (ação da absorção onde penetra no interior do material), acaba saindo do sorvente, simulando assim casos de contaminações que poderiam acarretar ao transportar o sorvente usado.

As diferenças mostradas nos processos de sorção antes e após a centrifugação para ambos os óleos evidencia a necessidade de cuidados especiais para o transporte de grande quantidade de sorventes já usados – saturados. Se não forem acondicionados corretamente podem proporcionar vazamentos de óleo, escoando do sorvente sobre rodovias.

4.3.3 Modelo cinético de sorção em meio estático seco

Estudos da cinética de sorção foram realizados a fim de identificar a ordem da reação da sorção de óleo pelo sorvente em estudo.

Para o estudo da cinética do processo de sorção, foi utilizado o modelo cinético pseudo-segunda-ordem (FIGURA 28 e FIGURA 30) devido inferir que foi o mecanismo de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais no meio estático homogêneo, apresentando melhores coeficientes de determinação e boa previsão pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

O mesmo modelo cinético foi sugerido nos estudos realizados por Lan *et al.* (2013) e Sokker *et al.* (2011). Nos ensaios realizados por Zaro (2014), o modelo que melhor se adequou ao seu processo de sorção por manta de polipropileno foi o de pseudo-segunda-ordem, apresentando valores de coeficiente de determinação entre 0,999.

O modelo cinético revelou um comportamento descrito por uma função linear para o petróleo ($y = -0,0002x + 0,0475$) e óleo de xisto ($y = -0,0003x + 0,0627$), com valores médios de coeficiente de determinação de 0,80 e 0,82, respectivamente (FIGURA 28 e FIGURA 30).

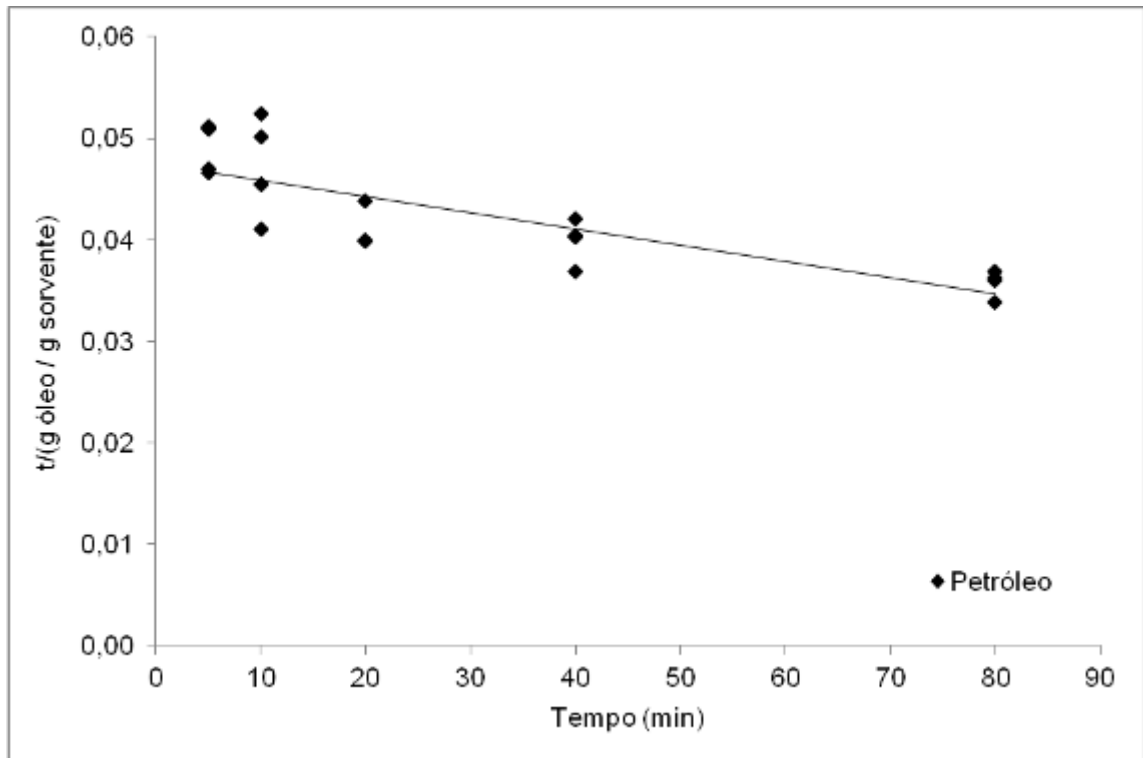


FIGURA 28 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO APÓS ESCORRIMENTO

FONTE: O autor (2015).

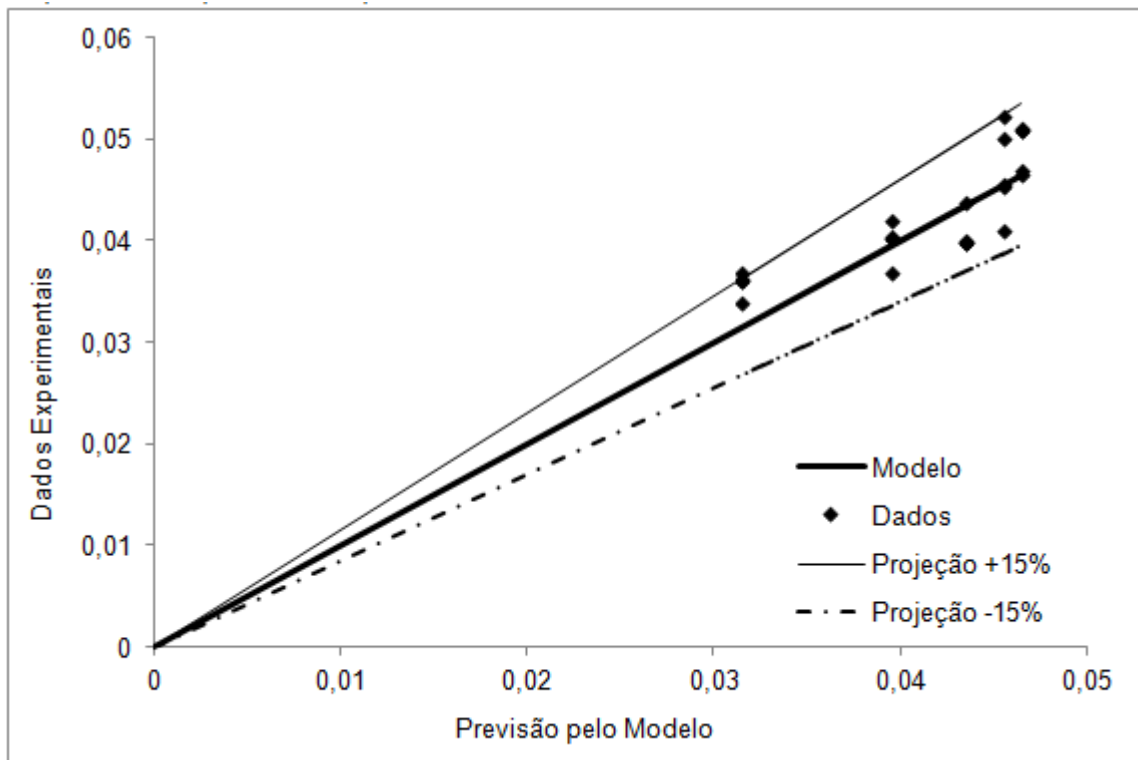


FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO SECO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO
FONTE: O autor (2015).

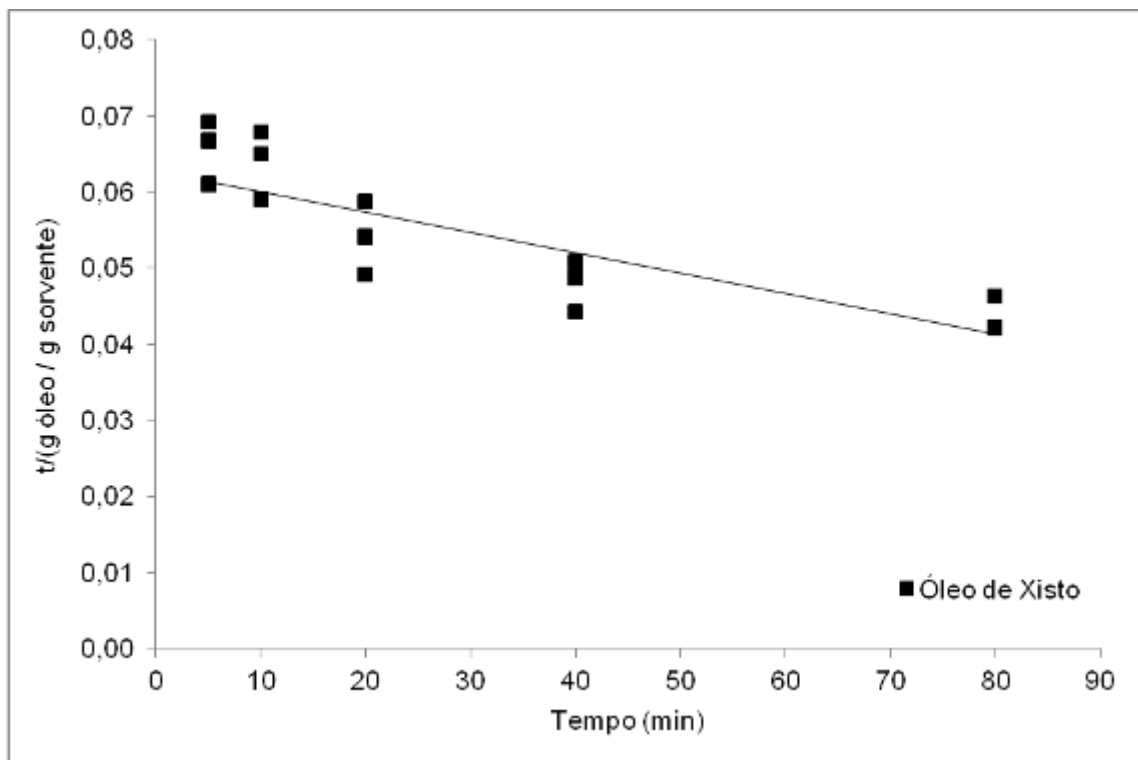


FIGURA 30 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO APÓS ESCORRIMENTO
FONTE: O autor (2015).

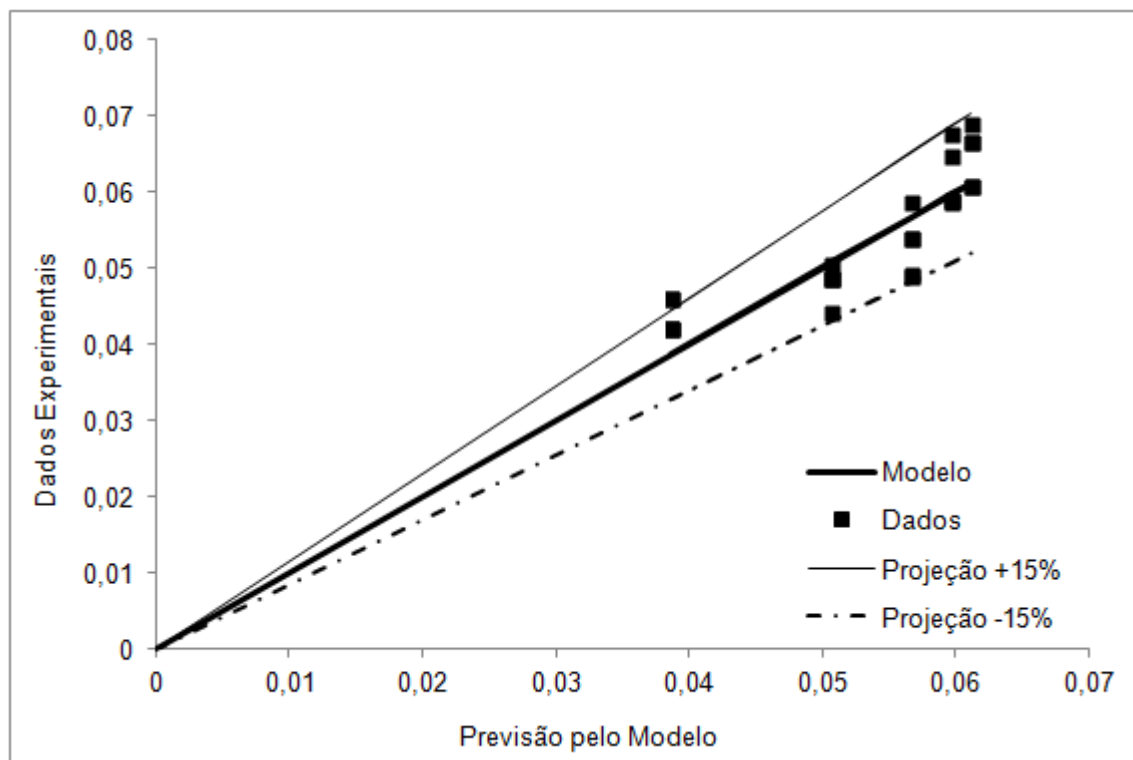


FIGURA 31 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO SECO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO
 FONTE: O autor (2015).

Em ambos os óleos o comportamento cinético demonstra uma capacidade de sorção decrescente à medida que se aumenta o tempo de contato com o sorvente. A capacidade de sorção no intervalo entre os tempos de 80 e 160 minutos apresenta uma variação muito baixa em relação aos outros intervalos de tempo, ficando abaixo de 1% de sorção de óleo.

Considerando o tempo de 160 minutos como aquele em que o equilíbrio de sorção foi atingido (devido à baixa variação de sorção em relação ao tempo anterior), as constantes das velocidades de sorção k_2 para o petróleo foi de $0,022 \text{ g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e para o óleo de xisto foi de $0,016 \text{ g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Nos primeiros 20 minutos o óleo de menor viscosidade, no caso o óleo de xisto, apresentou comportamento de migrar mais rapidamente para o interior ou superfície das fibras. Este comportamento também é mencionado por Karan *et al.* (2011).

A distribuição dos dados experimentais demonstrados nas FIGURA 29 e FIGURA 31 sugere que a grande maioria destes dados estão distribuídos em um intervalo de 15% acima e abaixo da previsão denotada pelo modelo.

4.4 SORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO EM MEIO AQUOSO

Seguindo o mesmo comportamento apresentado no item 4.3.1, a capacidade de sorção (TABELA 4), obtida pela diferença da massa final e inicial, revelou um comportamento diretamente proporcional e descrito por uma função logarítmica (FIGURA 32 e FIGURA 33).

TABELA 4 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO

Tempos (min)	Petróleo			Óleo de Xisto		
	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança
5	19,97	0,98	1,22	12,30	0,51	0,63
10	20,22	0,79	0,99	13,12	1,15	1,43
20	21,26	0,59	0,73	15,15	0,51	0,63
40	23,93	1,36	1,69	17,11	0,71	0,88
80	24,54	1,18	1,47	21,37	1,17	1,46
160	24,61	1,18	1,47	21,83	1,07	1,32

FONTE: O autor (2015).

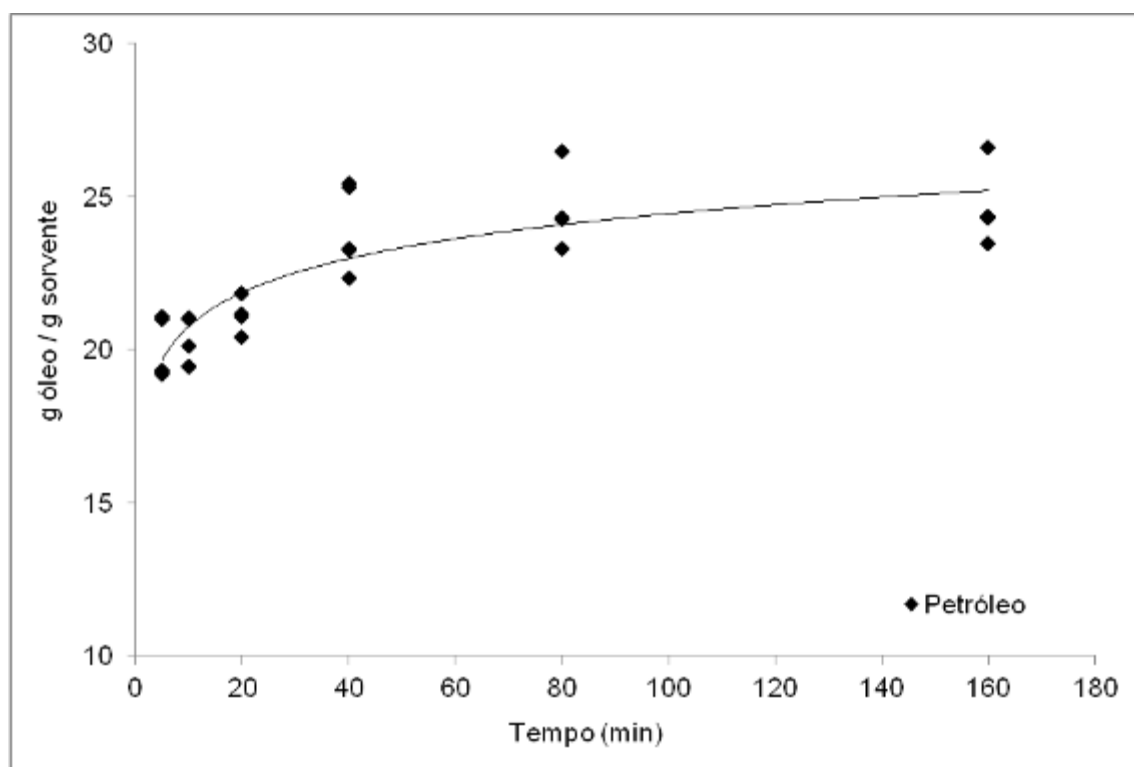


FIGURA 32 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO
FONTE: O autor (2015).

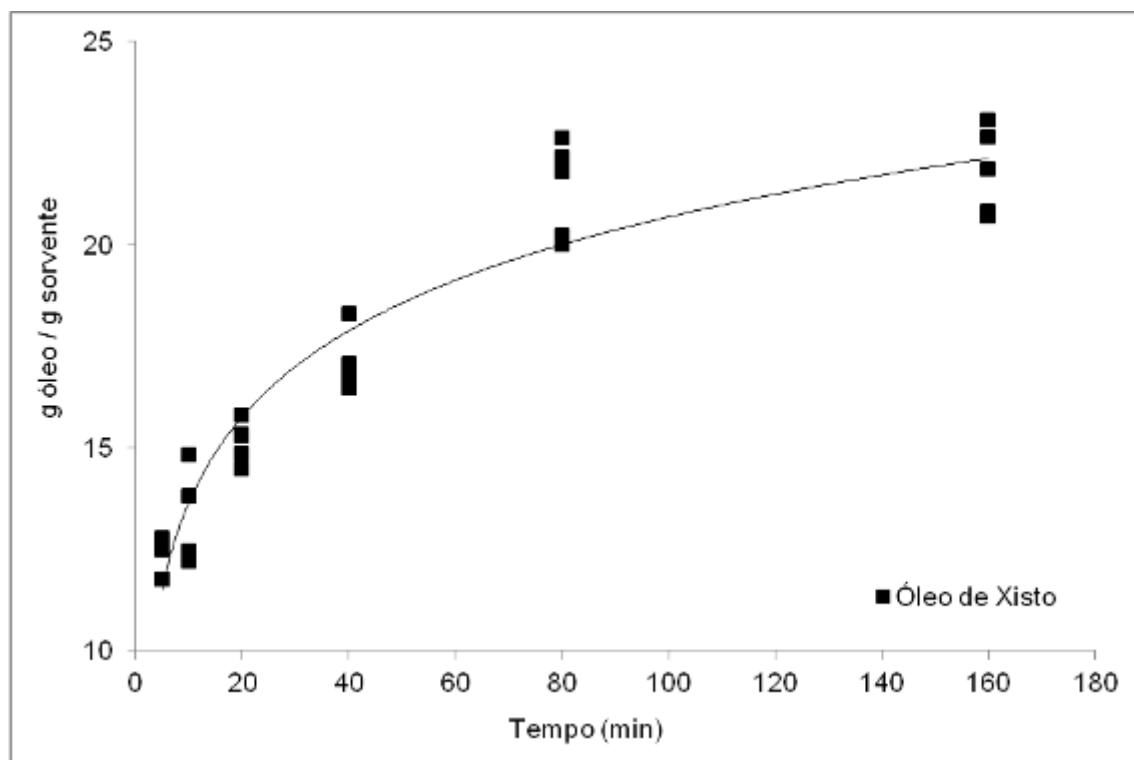


FIGURA 33 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO
 FONTE: O autor (2015).

A função logarítmica para o petróleo foi $y = 1,600\ln(x) + 17,075$ e para o óleo de xisto foi $y = 3,063\ln(x) + 6,576$. A dinâmica do processo de sorção entre os óleos são diferentes sendo o óleo de xisto mais lento do que o petróleo, porém atingem o mesmo nível após o 160 minutos.

Neste mecanismo o processo de sorção ocorreu em meio heterogêneo. Logo nos primeiros 5 minutos a velocidade de sorção foi mais representativa para o petróleo do que para o óleo de xisto, atingindo acima de 80%.

Em 5 minutos o óleo de xisto satura praticamente 50% do sorvente e leva mais 155 minutos para atingir o mesmo valor de saturação, o que indica que a velocidade de sorção ocorre mais rápida logo nos tempos iniciais.

Os valores dos coeficientes de correlação (R) apresentados pelas curvas de sorção da FIGURA 32 e FIGURA 33 demonstram que a dispersão dos valores em relação à capacidade de sorção foi melhor para o óleo de xisto do que para o petróleo, sendo de 0,95 e 0,86, respectivamente. Porém considerando os desvios padrões das capacidades de sorção médias, foi satisfatório os valores obtidos, sendo de 1,01 para o petróleo e 0,85 para o óleo de xisto.

O mesmo comportamento dos ensaios anteriores ocorreu no sistema aquoso, sugerindo o equilíbrio do mecanismo de sorção no tempo de 160 minutos. Comparando os tempos de 80 e 160 minutos, para ambos os óleos a capacidade de sorção em massa foi abaixo de 0,5 g.

Comparando com a capacidade de sorção no meio estático seco, ocorreu uma redução em torno de 13 % para ambos os óleos. Esta diminuição pode ter sido afetada devido ao mecanismo de algumas frações dos óleos terem se solubilizado na água, deixando de serem sorvidas pelo sorvente (KINGSTON, 2002; PIROOZ; AGHAJANLOO, 2011). Segundo Zaro (2014), em seus ensaios a amostra de sorvente de não tecido apresentou uma capacidade de sorção de $12,3 \text{ g.g}^{-1}$. Nos ensaios realizados por Annunciado (2005), a amostra de *Chorisia Speciosa* obteve sorção de $85,2 \text{ g.g}^{-1}$ e outros três sorventes comerciais A, B e C obtiveram sorção de 13,8, 4,8 e $7,1 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente.

O resíduo de polipropileno em estudo obteve valores de sorção acima de sorventes comercializados quando aplicados no mesmo meio de ensaio, fato este que possivelmente esteja atrelado ao processo refinado da produção deste resíduo.

4.4.1 Modelo cinético de sorção em meio estático aquoso

Os estudos da cinética de sorção aplicados foram os mesmos realizados no item 4.3.3, a fim de identificar a ordem da reação da sorção de óleo pelo sorvente de fibras de polipropileno.

Para o estudo da cinética do processo de sorção, foi utilizado o mesmo modelo cinético pseudo-segunda-ordem (FIGURA 34 e FIGURA 36). Foi o mecanismo de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais no meio estático heterogêneo, apresentando melhores coeficientes de determinação e uma melhor distribuição dos dados experimentais em relação a previsão pelo modelo.

Em ensaios realizados por Zaro (2014), o modelo que melhor se adequou ao seu processo de sorção em meio heterogêneo por manta de polipropileno foi o de pseudo-segunda-ordem.

O modelo cinético revelou um comportamento descrito por uma função linear para o petróleo ($y = -0,0001x + 0,0499$) e óleo de xisto ($y = -0,0004x + 0,0795$), com valores médios de coeficiente de determinação de 0,85 e 0,93, respectivamente (FIGURA 34 e FIGURA 36).

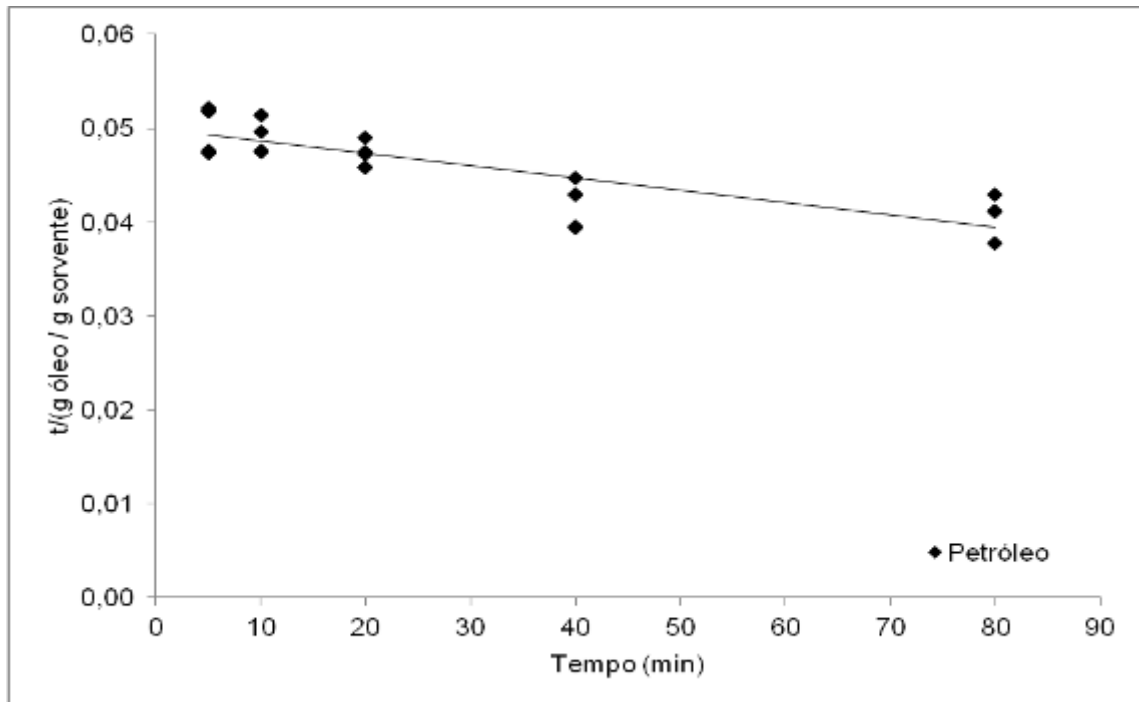


FIGURA 34 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO

FONTE: O autor (2015).

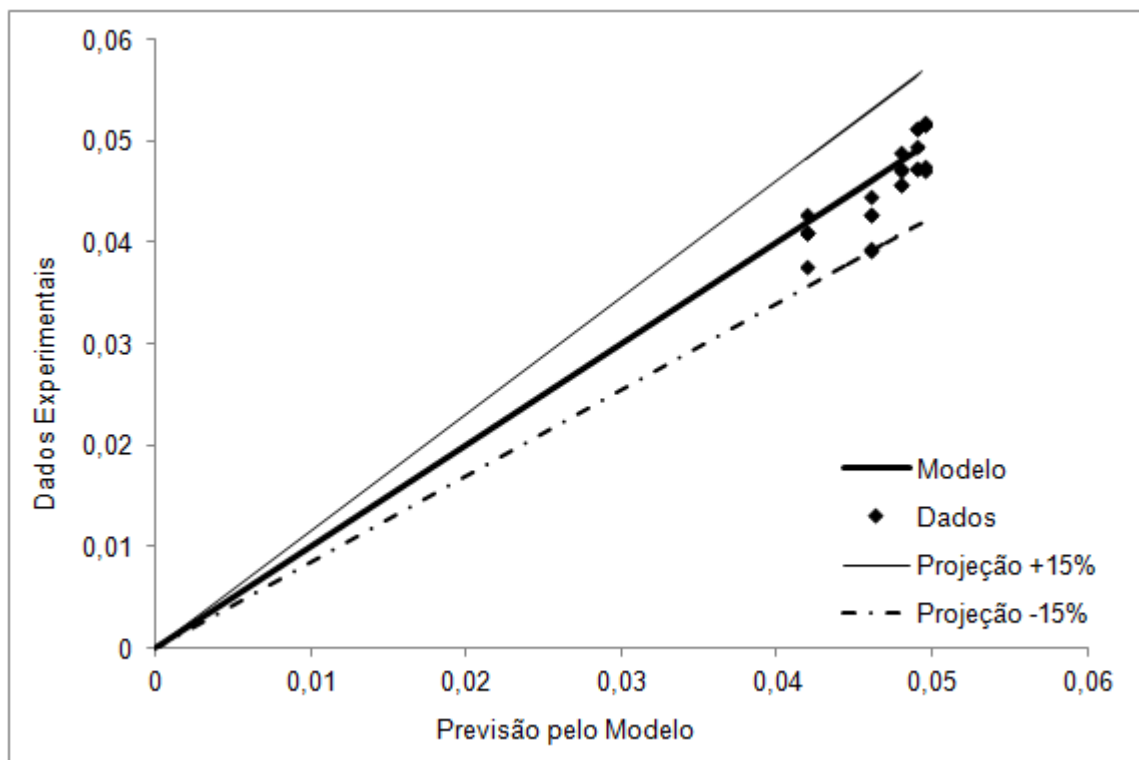


FIGURA 35 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO

FONTE: O autor (2015).

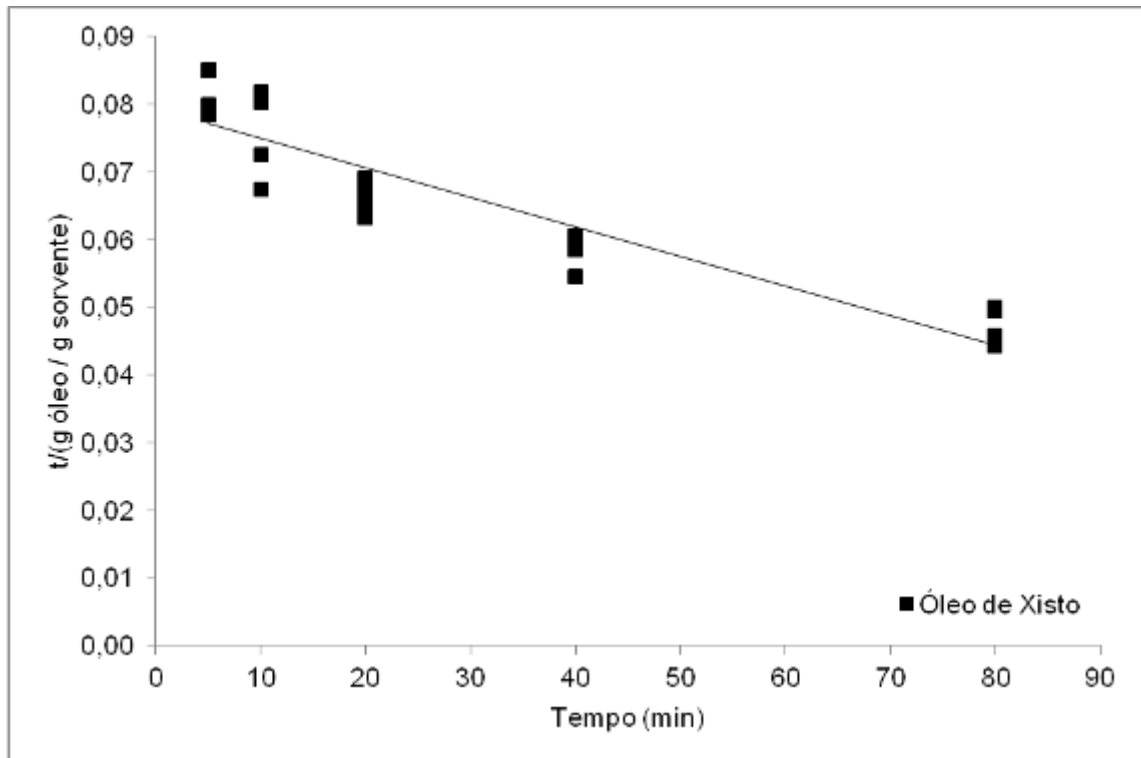


FIGURA 36 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO
FONTE: O autor (2015).

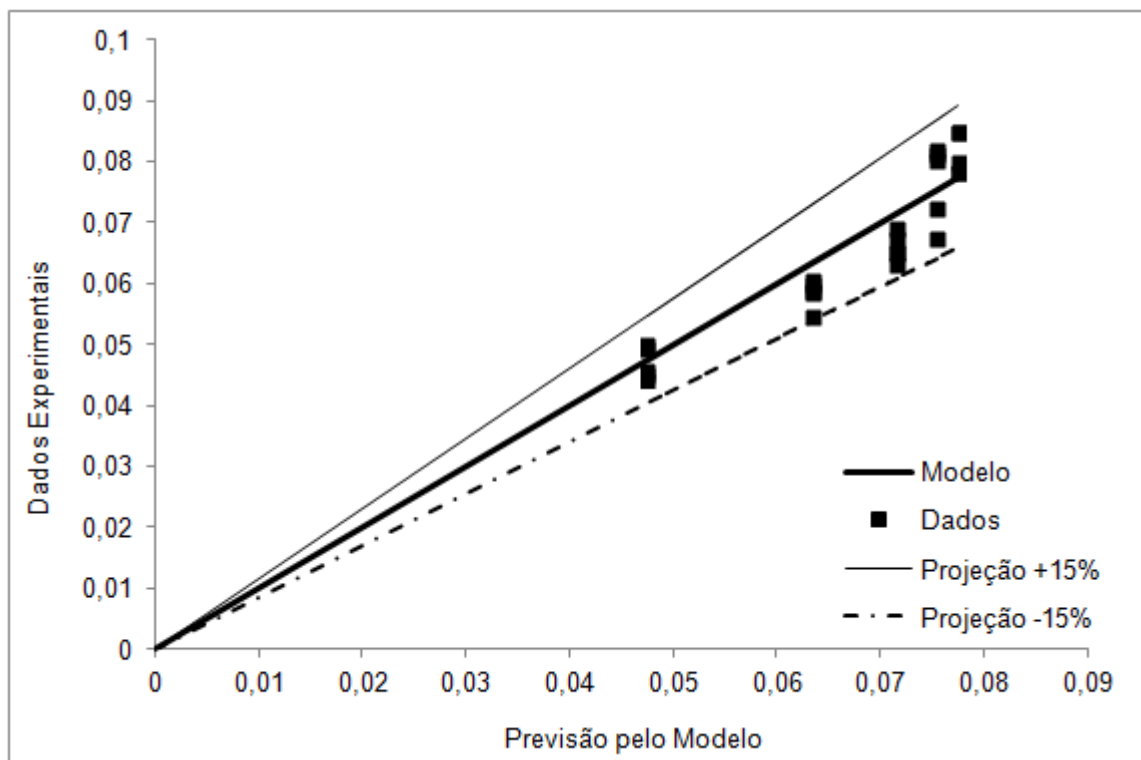


FIGURA 37 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO ESTÁTICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO
FONTE: O autor (2015).

O mecanismo cinético dos óleos demonstrou uma capacidade de sorção decrescente à medida que se aumenta o tempo de contato com o sorvente (FIGURA 34 e FIGURA 36), demonstrando similaridade com o comportamento cinético apresentado para o sistema estático seco. A capacidade de sorção no intervalo entre os tempos de 80 e 160 minutos apresentou uma variação novamente baixa em relação aos outros intervalos de tempo, ficando abaixo em 0,3% de sorção de petróleo e 2,1% de sorção de óleo de xisto.

A distribuição dos dados experimentais demonstrados nas FIGURA 35 e FIGURA 37 infere que a grande maioria destes dados estão distribuídos em um intervalo de 15% acima e abaixo da previsão denotada pelo modelo.

4.5 TEOR DE ÁGUA SORVIDO PELAS AMOSTRAS POR DESTILAÇÃO

O teor de água retido pelas amostras está diretamente associado à hidrofobicidade do material.

Para todos os ensaios de destilação das amostras em meio aquoso, a quantidade de água retida no coletor foram inferiores a 0,1 mL. Estes valores possibilitaram obter a quantidade de material sorvido sem a interferência de água que poderia ter sido sorvida durante os ensaios em meio aquoso.

De acordo com Bara (2011), durante os ensaios de sorção de amostras de mantas de polipropileno comercial, a retenção de água foi de 1,09%. Da quantidade sorvida de 6,12 g da mistura petróleo e água, 0,067 g correspondia à água. Para as amostras de mistura de turfa e algodão, a porcentagem de retenção de água foi de 2,25%.

Para os ensaios realizados por Annunciado (2005), o teor de água retido pelas fibras da paina foi de 3,5%, oscilando de 3,1 a 4,1%. Nos ensaios conduzidos por Zaro (2014) para amostras de mantas de polipropileno, a sorção média de água foi praticamente nula em torno de $0,1 \text{ g.g}^{-1}$.

4.6 SORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO EM MEIO AQUOSO

Os resultados da sorção (TABELA 5) após a agitação da mistura para cada tempo foram obtidos pela diferença da massa de sorção do resíduo (EQUAÇÃO 8).

Novamente o mecanismo inferiu um comportamento diretamente proporcional e descrito por uma função logarítmica para o petróleo ($y = 1,272\ln(x) + 16,178$) e óleo de xisto ($y = 2,585\ln(x) + 7,029$), representados na FIGURA 38 e FIGURA 39, respectivamente, seguindo o mesmo comportamento descrito nos sistemas estático seco e aquoso.

TABELA 5 – CAPACIDADE DE SORÇÃO MÉDIA DO PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO

Tempos (min)	Petróleo			Óleo de Xisto		
	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança	Médias de Sorção (g óleo / g sorvente)	Desvio Padrão	Intervalo Confiança
5	18,56	1,40	1,74	11,99	0,05	0,06
10	18,80	0,64	0,79	12,32	0,63	0,78
20	19,69	0,61	0,75	14,22	0,56	0,69
40	20,85	0,87	1,08	16,06	1,09	1,36
80	22,23	0,74	0,92	19,69	1,09	1,35
160	22,44	0,62	0,77	19,74	1,30	1,61

FONTE: O autor (2015).

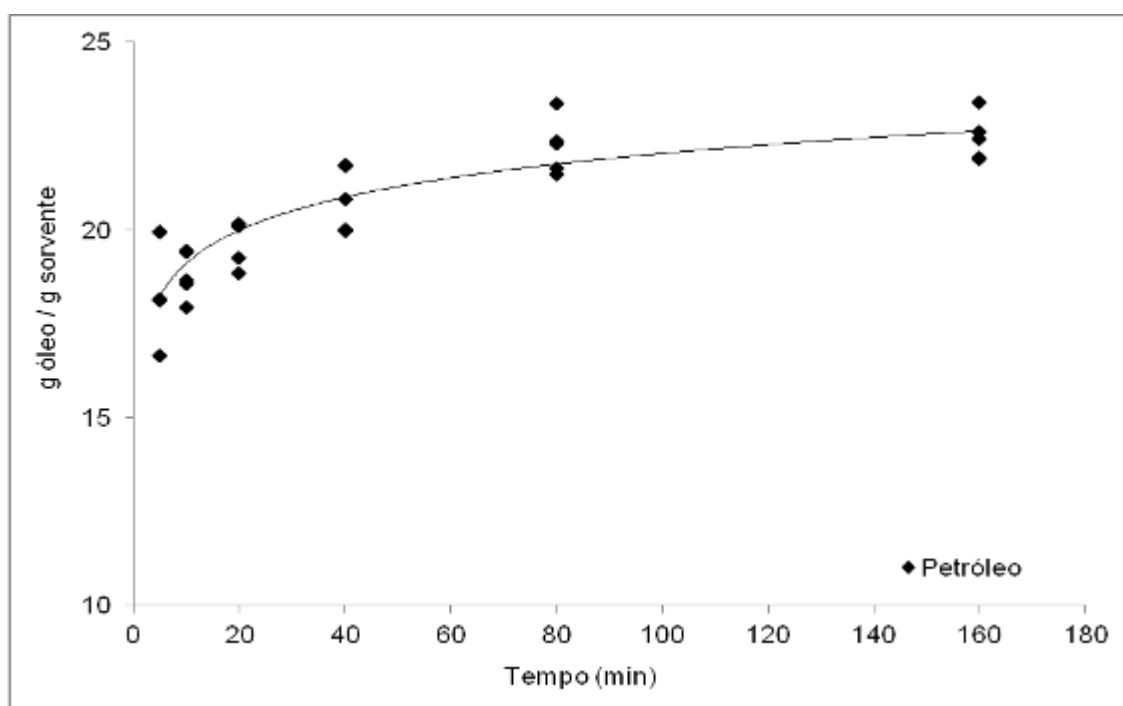


FIGURA 38 – CURVA DE SORÇÃO DO PETRÓLEO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO
FONTE: O autor (2015).

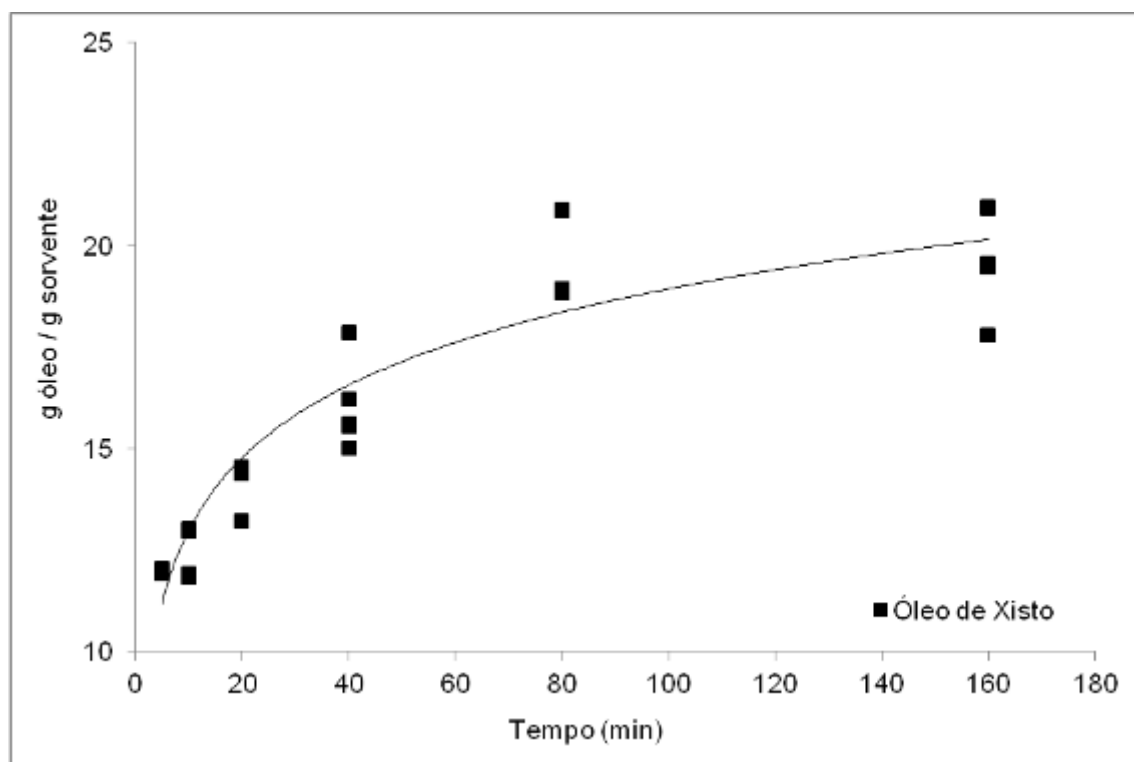


FIGURA 39 – CURVA DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO A 20 °C EM MEIO DINÂMICO AQUOSO
 FONTE: O autor (2015).

A sorção em massa entre os tempos de 80 e 160 minutos apresentaram pouca variação. Para o petróleo ocorreu um acréscimo de 0,21 g e para o óleo de xisto apenas 0,05 g. Novamente observa-se que o mecanismo de sorção do sorvente com os óleos sugere equilíbrio ao se aproximar do tempo de 160 minutos.

A velocidade de sorção para o petróleo foi acima de 80% logo nos primeiros 5 minutos, sorvendo $18,56 \text{ g.g}^{-1}$, enquanto que ao atingir o tempo máximo sorve apenas $3,88 \text{ g.g}^{-1}$ em um período de contato de 155 minutos. Este comportamento sugere que a eficiência para a sorção em meio agitado também ocorre logo no início do processo de contato do sorvente com os óleos.

O petróleo foi o óleo mais sorvido em massa, sendo que no início do processo a diferença entre a capacidade de sorção para os dois óleos era de 6,5 g e ao final a diferença baixou, chegando a 2,7 g. Esta diminuição da diferença ao final do tempo pode estar relacionada à diferença da viscosidade dos óleos, sendo que o óleo de xisto penetra mais entre as tramas das fibras.

A dispersão dos valores em relação à capacidade de sorção apresentadas nas FIGURA 38 e FIGURA 39, indicaram um coeficiente de correlação (R) para o petróleo de 0,87 e para o óleo de xisto de 0,94. Os valores de sorção distribuídos ao longo da curva projetada pela correlação entre a capacidade de sorção e o tempo demonstrou que o óleo de xisto apresentou melhor dispersão. Os valores medidos apresentaram desvio padrão de 0,81 para o petróleo e 0,79 para o óleo de xisto.

Com o processo de agitação durante os ensaios, ocorreu uma redução de 17% de sorção para o petróleo e de 19% para o óleo de xisto se comparado com os ensaios de sorção estática no meio seco. Porém a diferença de sorção é menor se comparado com os ensaios de sorção no meio estático aquoso, sendo uma redução de 5% para a sorção do petróleo e de 7% para o óleo de xisto.

A agitação realizada durante os ensaios de sorção favoreceu a solubilização de frações do óleo na água, diminuindo a sorção pelas fibras (KINGSTON, 2002; PIROOZ; AGHAJANLOO, 2011).

Nos ensaios de sorção em meio dinâmico realizados por Annunciado (2005), a capacidade de sorção de petróleo para as fibras de paina foi de $75,9 \text{ g.g}^{-1}$ apresentando um teor de água de 3,0%. Para as fibras vegetais de sisal, a capacidade média de sorção obtida foi de $6,48 \text{ g.g}^{-1}$.

De acordo com os estudos de Ribeiro *et al.* (2003), ao testar a sorção de petróleo para *Salvinia* sp., obteve $11,6 \text{ g.g}^{-1}$.

4.6.1 Modelo cinético de sorção em meio dinâmico aquoso

Os estudos da cinética de sorção aplicados foram os mesmos realizados no item 4.3.3, a fim de identificar a ordem da reação da sorção de óleo pelo sorvente de fibras de polipropileno.

Para o estudo da cinética do processo de sorção, foi utilizado o mesmo modelo cinético pseudo-segunda-ordem (FIGURA 40 e FIGURA 42). Foi o mecanismo de sorção que novamente melhor se ajustou aos dados experimentais no meio dinâmico heterogêneo, apresentando melhores coeficientes de determinação e uma melhor distribuição dos dados experimentais em relação a previsão pelo modelo.

O modelo cinético revelou um comportamento descrito por uma função linear para o petróleo ($y = -0,0001x + 0,0540$) e óleo de xisto ($y = -0,0004x + 0,0830$), com valores médios de coeficiente de determinação de 0,95 para a FIGURA 40 e 0,94 para FIGURA 42.

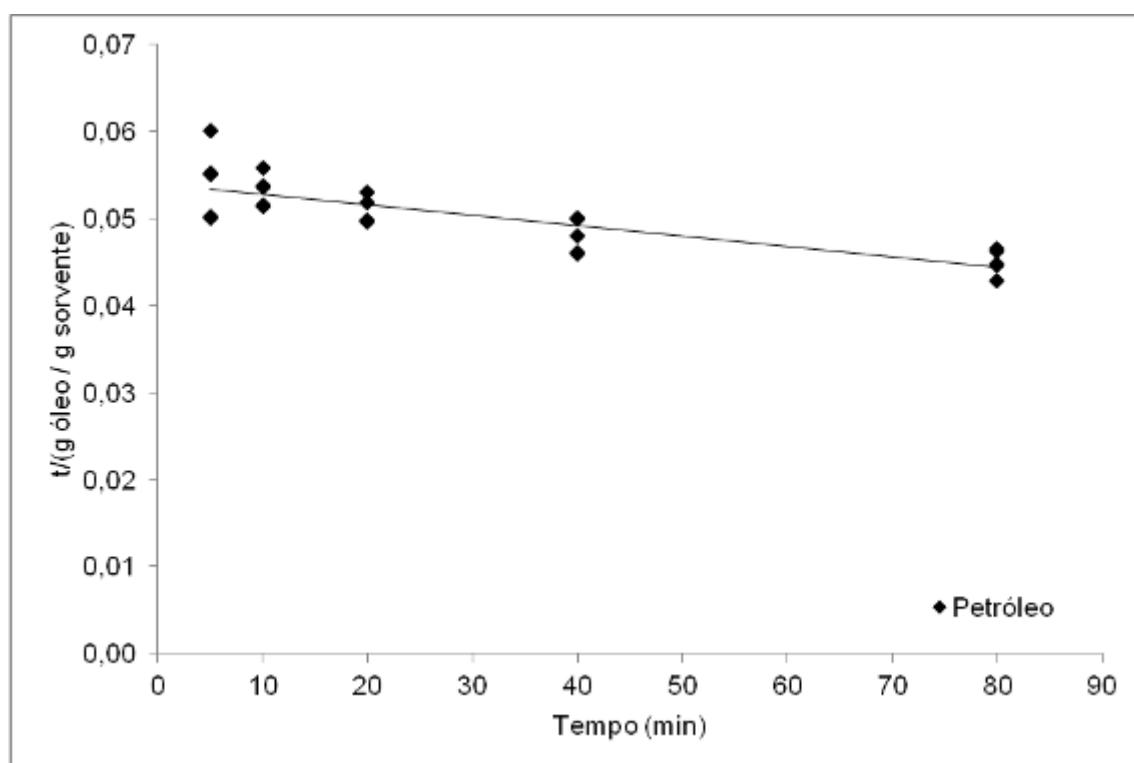


FIGURA 40 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO

FONTE: O autor (2015).

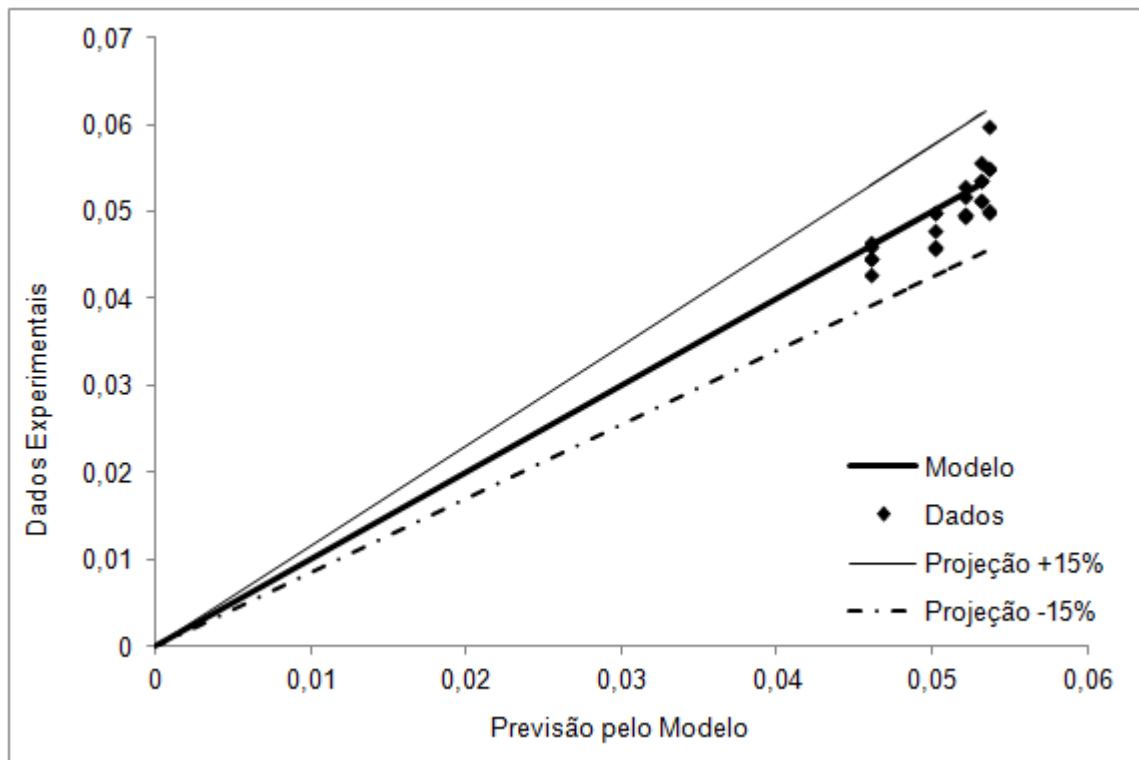


FIGURA 41 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO PETRÓLEO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO

FONTE: O autor (2015).

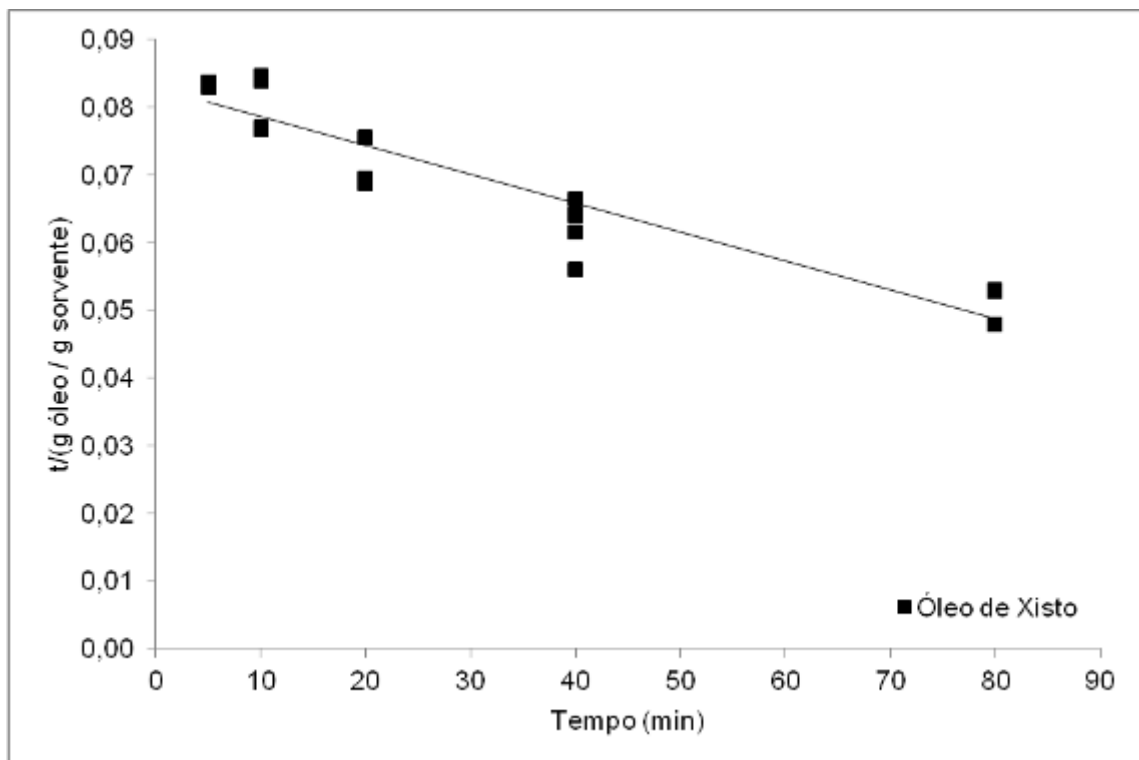


FIGURA 42 – MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO

FONTE: O autor (2015).

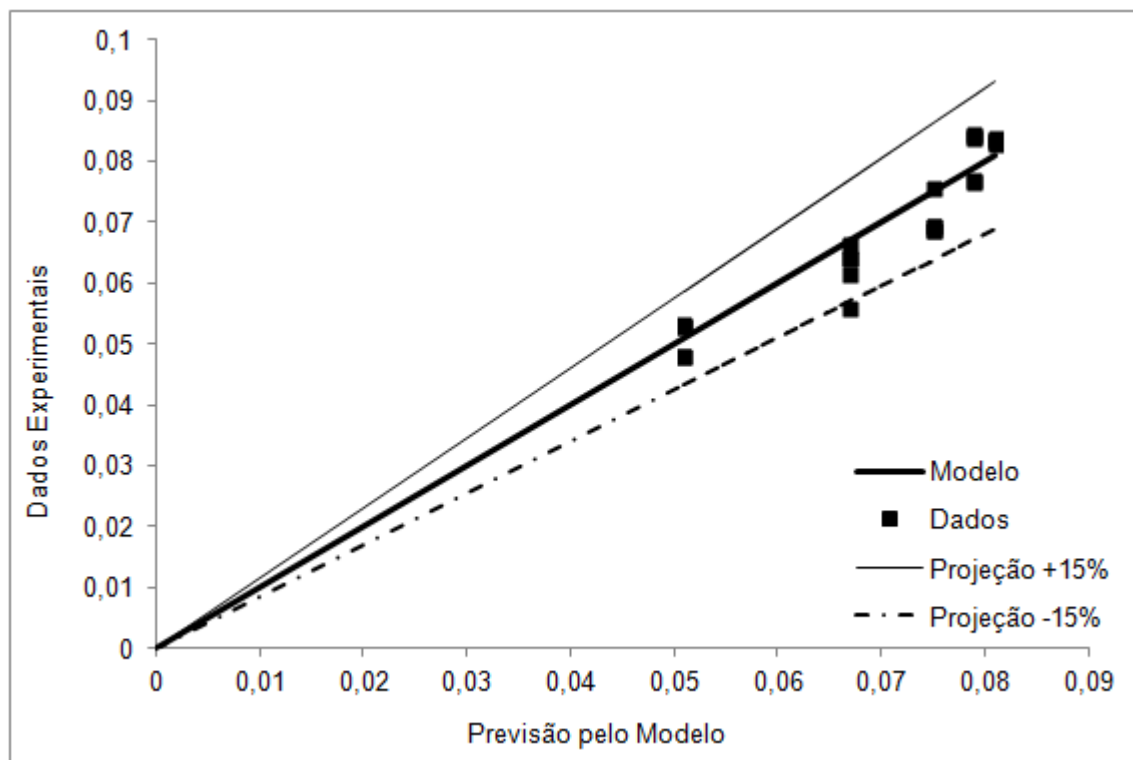


FIGURA 43 – DISTRIBUIÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE SORÇÃO DO ÓLEO DE XISTO EM MEIO DINÂMICO AQUOSO OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DO MODELO CINÉTICO PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM EM RELAÇÃO À PREVISÃO PELO MODELO

FONTE: O autor (2015).

O mecanismo cinético dos óleos no sistema dinâmico heterogêneo apresentou o mesmo comportamento dos mecanismos estático seco e aquoso, demonstrando uma capacidade de sorção decrescente à medida que se aumenta o tempo de contato com o sorvente (FIGURA 40 e FIGURA 42). A capacidade de sorção no intervalo entre os tempos de 80 e 160 minutos apresentou uma variação novamente baixa em relação aos outros intervalos de tempo, ficando abaixo em 0,9% de sorção de petróleo e 0,2% de sorção de óleo de xisto.

A distribuição dos dados experimentais demonstrados nas FIGURA 41 e FIGURA 43 mostrou que a grande maioria dos dados experimentais está distribuída em um intervalo de 15% acima e abaixo da previsão pelo modelo.

4.7 SORÇÃO EM LEITO FIXO PARA PETRÓLEO E ÓLEO DE XISTO

As correntes de entrada formadas pelas misturas petróleo/água deionizada e óleo de xisto/água deionizada foram colocadas na coluna de vidro em leito fixo contendo recheio de resíduo de polipropileno. Após cada período de tempo pré-determinado (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 minutos) foram coletadas amostras das correntes de saída. Na FIGURA 44 observa-se os aspectos das correntes de entrada e saída.

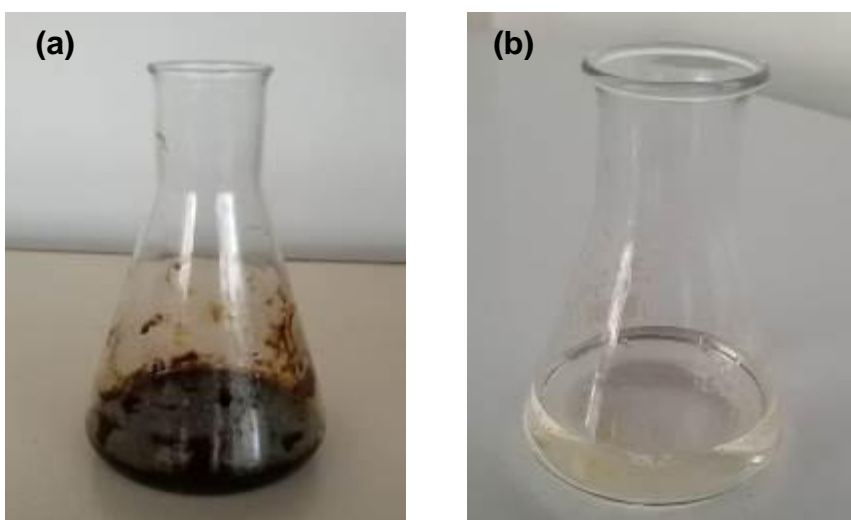


FIGURA 44 – ASPECTO: (a) CORRENTE DE ENTRADA; (b) CORRENTE DE SAÍDA
FONTE: O autor (2015).

Pela análise visual, o processo de limpeza de águas oleosas com o uso do resíduo para ambas as correntes apresentou ganho quanto à remoção de contaminantes. Sendo assim, possibilitando uma maior facilidade para processos posteriores de recuperação e tratamento de águas.

A corrente de entrada apresentou coloração escura com odor característico de óleo. Na corrente da saída o aspecto visual é próximo ao da água potável e o odor característico diminuiu.

As amostras das correntes de saída das misturas filtradas foram analisadas por cromatografia e obtidos os resultados, sendo apresentados na FIGURA 45.

A mistura inicial de petróleo/água deionizada a ser filtrada apresentou 392 ppm de BTEX e a mistura inicial de óleo de xisto/água deionizada apresentou 279 ppm de BTEX.

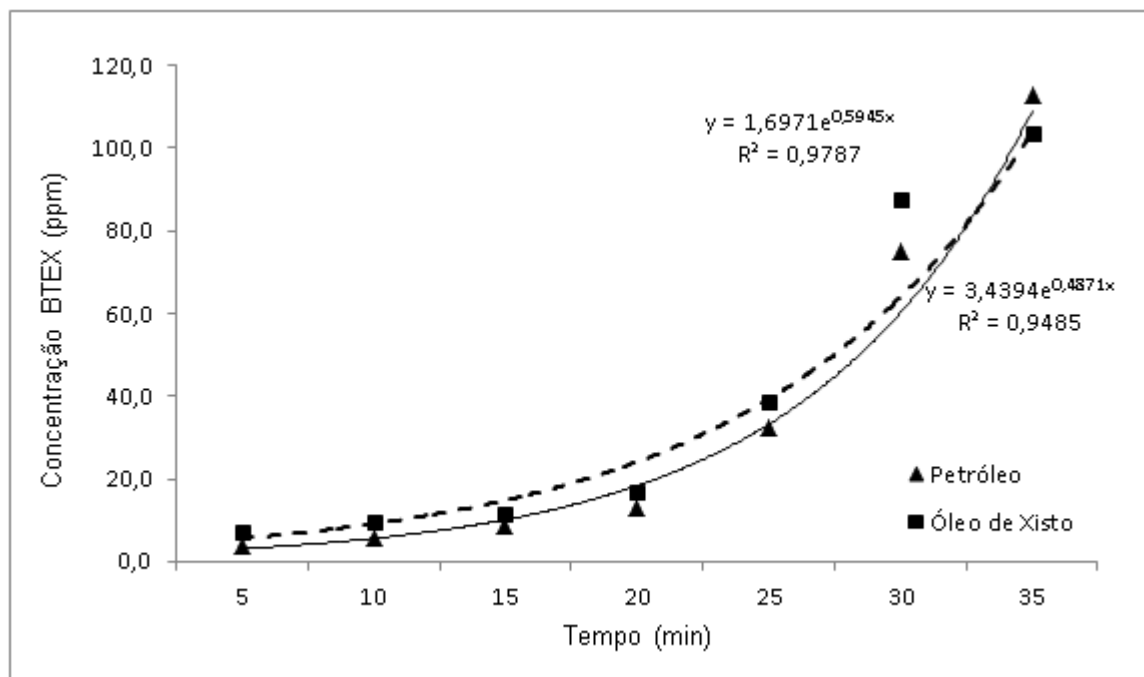


FIGURA 45 – PERFIL ELUIÇÃO DE BTEX QUE COMPUNHAM OS ÓLEOS APÓS PERCOLAR O SORVENTE ATÉ ATINGIR SUA SATURAÇÃO
FONTE: O autor (2015).

Na aplicação direta da passagem da corrente de entrada à temperatura ambiente, o recheio da coluna separou o petróleo da água até apresentar concentração mínima de saída de 3,7 ppm de BTEX no período de 5 minutos e ao passar do tempo apresentou 112,6 ppm de BTEX ao logo de 35 minutos. Este aumento da concentração da corrente de saída durante a passagem do tempo se deu pelo fato da saturação do recheio, onde permitiu a passagem de óleo.

No processo da passagem da mistura água/óleo de xisto, o recheio da coluna reteu o óleo da água até apresentar concentração mínima de saída de 7,2 ppm no período de 5 minutos e 103,5 ppm ao final de 35 minutos. O mesmo ocorreu neste ensaio, demonstrando a saturação do recheio da coluna.

Aplicando uma projeção exponencial aos pontos de concentração obtidos de acordo com cada período de tempo, observa-se que após 35 minutos a curva infere o processo inicial de saturação quanto à retenção de particulados da mistura.

Nos sistemas de sorção em leito fixo, um dos principais critérios de avaliação consiste em prever o tempo que o material sorvente será capaz de sustentar a remoção de uma determinada quantidade de impurezas da solução antes de ser necessária a regeneração (MAITI, 2011).

Nos ensaios realizados por Bara (2011), a separação do óleo da água pelo recheio de turfa obteve concentração mínima de 31,7 ppm; a paina, obteve concentração de 21,5 ppm; a mistura de pelo de cachorros obteve concentração de 9 ppm. Nestes três ensaios Bara (2011) não descreve a carga inicial da concentração. Para o resíduo de polipropileno, a capacidade de limpeza de águas oleosas por petróleo ou óleo de xisto foi superior, em pelo menos 5,3 ppm para o petróleo e 1,8 ppm para o óleo de xisto quando comparado pela melhor eficiência encontrada por Bara (2011) nos ensaios com mistura de pelos de cachorros.

ALIYU *et al.* (2015) efetuou ensaios de remoção de óleo bruto de águas contaminadas aplicando casca de banana esmagada seca como recheio de coluna. A eficiência do resíduo foi de 87 a 97% de remoção de óleo. A eficiência de remoção de óleo do resíduo de polipropileno foi 99% e 97% até os 5 minutos iniciais para o petróleo e óleo de xisto, respectivamente. No final dos ensaios a eficiência obtida foi de 71% e 62% ao longo de 35 minutos para o petróleo e óleo de xisto.

5 CONCLUSÃO

O resíduo de fibras de polipropileno estudado apresentou características iniciais satisfatórias para a processabilidade como um material sorvente. A umidade do resíduo de polipropileno ($0,11\% \pm 0,04$) foi muito inferior a outros materiais usados como sorvente de óleos o que diminui a interferência da água para processos posteriores de reutilização do sorvente usado, como por exemplo, se consumido como matriz energética. A hidrofobicidade do resíduo *in natura* ($99,56\% \pm 0,17$) sugere que seu uso para remoção e limpeza de áreas que sofreram derramamento de óleo é superior a outros materiais e, mesmo outros sorventes comerciais de polipropileno. Estas características sugerem que é possível sua aplicação em derramamento de hidrocarbonetos no meio aquoso.

O perfil de diâmetro das fibras avaliado por microscopia revelou que o resíduo em estudo apresentou maior potencial de sorção que outros resíduos de polipropileno obtidos por *meltblown* de outros dois fabricantes, sendo que estes não desprezaram a tecnologia do processo de fabricação do seu sorvente. Fibras de painas, pelos caninos específicos (entre elas a da raça Poodle) também revelaram diâmetros maiores. Isto reforça seu grande potencial de aplicação em derrames de óleos. Tal fato pôde ser confirmado pela maior capacidade de sorção obtido nos ensaios realizados com o resíduo em estudo.

A viscosidade do óleo de xisto e do petróleo estudado é função da temperatura absoluta, a qual pode ser descrita pela equação $\ln \eta = a (1/T)$, o que é útil para modelagens matemáticas. Apresentou alta correlação na faixa de 25 e 53 °C e revelou perfis similares para os dois potenciais contaminantes, sendo que a viscosidade do petróleo foi maior a do óleo de xisto. Isto sugere que a pluma de contaminação do óleo de xisto deverá ser maior para a mesma temperatura, sendo essencial uma aplicação imediata do sorvente para evitar uma propagação mais rápida e, portanto, severa.

Nos ensaios de sorção, o sistema homogêneo estático foi o que apresentou os melhores resultados, obtendo média de $24,6 \text{ g.g}^{-1}$ para o petróleo e $19,5 \text{ g.g}^{-1}$ para o óleo de xisto. É notório para os três sistemas analisados que à medida que o resíduo é deixado em contato com o sorvato ocorre aumento na eficiência de sorção em massa dos óleos. Também demonstraram que a velocidade de sorção do

resíduo é mais significativa logo no início do mecanismo de contato entre a fibra e os óleos.

Estas capacidades de sorção obtida para o resíduo se demonstraram acima de diversos outros sorventes, até mesmo materiais usados comercialmente, inferindo que o resíduo estudado apresenta características potenciais como sorvente.

O resíduo também demonstrou eficiência na remoção de óleo, tanto no sistema homogêneo como em meio aquoso. A aplicabilidade foi demonstrada através dos ensaios realizados nos três mecanismos de sorção.

Os modelos cinéticos propostos para os três mecanismos estudados se mostraram similares, seguindo o modelo pseudo-segunda-ordem, sendo que a sorção em massa foi maior para o óleo menos viscoso nos três mecanismos.

Na análise realizada aplicando o resíduo como recheio de coluna para limpeza direta de água contaminada também foi possível constatar a eficiência de filtração do resíduo. A concentração da mistura inicial de água/petróleo era de 392 ppm de BTEX e foi reduzida a 3,7 ppm de Btex nos primeiros 5 minutos (uma redução de 90%), bem como no mesmo período de tempo, a concentração da mistura água/óleo de xisto passou de 279 ppm de BTEX para 7,2 ppm de BTEX (redução de 97%). No aspecto de valoração do processo físico de separação, infere a possibilidade de uma futura reutilização do óleo.

As análises realizadas apresentam resultados satisfatórios para a utilização do resíduo proveniente do processo refinado de produção de não tecido. O mesmo pode ser utilizado como matéria prima para a fabricação de material sorvente ao invés de ser descartado como refugo de processo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizando o mesmo resíduo estudado, realizar ensaios de sorção para hidrocarbonetos como diesel, óleo motor e gasolina comparando com os dados do petróleo e óleo de xisto.
- Estudar algum processo de viabilidade para recuperação do petróleo e óleo de xisto após ter sido sorvido pelo resíduo de polipropileno.
- Avaliar se o sorvente já utilizado, apresenta capacidade de reutilização como fonte de energia para caldeiras.
- Desenvolver produto comercial, realizando testes em maior escala com o resíduo.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em <<http://www.abiquim.org.br>>. Acessado em dezembro de 2013.
- ABINT – Associação Brasileira das Indústrias de Não-tecidos. Classificação, Identificação e Aplicações de Não-tecidos, 1999.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13370, 2002.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of surfaces**, 6th Edition, Wiley Interscience, 784p., New York, 1997.
- ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup. A Review of Synthesis and Absorbing Properties. **Journal of Porous Materials**, vol. 10, 159-170, 2003.
- ALIYU, U. M.; EL-NAFATY, U. A.; MUHAMMAD, I. M. **Oil removal from crude oil polluted water using banana peel as sorbent in a packed column**. Journal of Natural Sciences Research, volume 5, n. 2, Nigeria, 2015.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia. Parte III – Fontes não-renováveis. Capítulo 7, Derivados de Petróleo, 2008.
- ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. Dissertação de mestrado, UFPR, 2005, 91p.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuários Estatísticos, 2008.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuários Estatísticos, 2011.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuários Estatísticos, 2013.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuários Estatísticos, 2014.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, 2015.
- ABCP. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. ABCP M1: **Amostragem e Preparação da Madeira para Análise**, 1974.

ASTM **D95-99**: Standard test methods for water in petroleum products and bituminous materials by distillation. Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, USA, 1999.

ASTM. **F726-12**: Standard test methods for sorbent performance of adsorbents. Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, USA, Philadelphia, 2012.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed., LTC, Rio de Janeiro, 1999.

BARA, R. P.; ANNUNCIADO, T. R.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S. **Evaluation of natural sorbent materials for cleaning for oilywaters**. 1º TMS/ABM international material congress, pg. 4547-4555, 2010.

BARA, Roberta Paye. **Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleo**. Dissertação de mestrado, UFPR, 2011, 93p.

BENNET, G. F. The removal of oil from wastewater by flotation: A review, CRC. Vol. 18, pg. 443-474, 1988).

BISTAFA, S. R. **Mecânica dos Fluidos**. Ed. Blucher. São Paulo, 2010.

BONETTI, T. F. **Desenvolvimento de sistemas industriais alternativos para o combate de derramamentos no setor de petróleo**. Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR, Curitiba, 2005.

BONETTI, T. F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Avaliação da Cortaderia Selloana (capim dos pampas) como material sorvente para o setor de petróleo**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, pag. 9654-9663, 2006.

BRAILE, P. M. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, capítulo 17, pg. 443-474, 1979.

BRAND, F. R.; OSÓRIO, T. S.; NEUMANN, G. A.; GOSMANN, R. P.; OLIVEIRA, A. T. M.; FERNANDES, P. R. B. Benefícios da melhoria de controle de temperatura de reatores industriais de polimerização. Disponível em <http://www.trisolutions.com.br/isa/ISA2008_ControlTemperaturaBraskem.pdf>. Acessado em janeiro de 2014.

BRASKEM. Treinamento técnico de polipropileno. São José dos Pinhais, 28 mai. 2015. Palestra proferida na empresa PGI.

CARVALHO, L. B. **Produção de polipropileno bi-orientado (bopp): tecnologia e aplicações**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2008.

CHIRON, N. Adsorption of Cu II and Pb II onto a grafted silica: **isotherms and kinetic models**. Water Research, 2003.

CORREA, O. L. S. **Petróleo: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, pg. 14-17 e 81-86, 2003.

DAHIYA, A.; KAMATH, M. G.; HEGDE, R. R. **Melt Blown Technology**. Disponível em < <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Melt%20Blown%20Technology.htm>>. Acessado em 07 de junho de 2014.

DYNI, J. R. Geology and resources of some world oil-shale deposits. **Oil Shale Journal**. Vol. 20, n. 3, pg. 193-252, 2003. Disponível em <http://www.kirj.ee/oilshale/vol_20_3.html>. Acessado em fevereiro de 2014.

ECOSAFE. Disponível em < <http://www.ecosafe.com.br/poli.htm>>. Acessado em dezembro de 2014.

ELLISON, C. J.; MACOSKO, C. W.; BATES, F. S.; PHATAK, A.; GILES, D. W. Melt blown nanofibers: **fiber diameter distributions and onset of fiber breakup**. Polymer, v. 48, 2007.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acessado em abril de 2014.

FANG, L.; WU, D.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. **Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup**. Marine Pollution Bulletin, 2014.

FOGLER, H. SCOTT. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. LTC, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2002.

FOLLETO, E. L.; ROS, S.; CARLESSO, F.; JAHN, S. L. **Uso de biomassa como absorvente para a contenção de derramamento de óleo**. Acta Ambiental Catarinense, vol. 6, nº 1, pag. 57-64, 2009.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2010.

FRANCO, C. A.; CORTÉS, F. B.; NASSAR, N. N. **Remoção por adsorção de derramamento de óleo a partir de emulsões de água e óleo fresco por nanopartículas de alumina hidrofóbicas funcionalizadas com resíduos de vácuo de petróleo**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 425, p. 168-177, julho 2014.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. **Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física**. Rev. de Ciências Farmacêuticas Básica Aplic., Pg. 263-271, 2009.

GEORGE, S. C.; THOMAS, S. Transports Phenomena Through Polymeric Systems. **Progress in Polymers Science**. V. 26, 2001.

GHALY, A. E.; DAVE, D. Remediation technologies for marine oil spills: a critical review and comparative analysis. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 7, n. 5, 2011.

GREEN, J.; TRETT, M. W. **The fate and effects of oil in freshwater**. Elsevier Science Publishers LTD. "Published in association with the British Petroleum Company. England, 1989.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Word Energy Outlook 2010. Disponível em <<http://www.iea.org/weo/2010.asp>>. Acessado em janeiro de 2015.

IMO. International Maritime Organization. **Manual on oil pollution**. Londres, 2005.

ITOPF. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited. Disponível em <<http://www.itopf.com>>. Acessado em junho de 2014.

JAMES, I. D. Modelling Pollution Dispersion the Ecosystem and Water Quality Coastal Waters. A Review. **Environmental Modelling and Software**. Vol. 17, pg. 363-385, 2002.

JOHNSON, R. F.; MANJREKAR, T. G.; HALLIGAN, J. E. Removel of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers. Textile Research Center, Texas Tech University, vol. 7, nº 5, 1973.

KARAN, C. P.; RENGASAMY, R. S.; DAS, D. **Oil spill cleanup by structured fibre assembly**. Indian Journal of Fibre & Textile Research, volume 36, 2011.

KINGSTON, P. F. Long-term environmental impact of oil spills. **Spill Science & Technology Bulletin**. V. 7, n. 1-2, 2002.

KÖPF, J. Sistema de operação de máquinas de não-tecido. Apostila de treinamento para operação. São José dos Pinhais, 2009.

KUNO, R.; ROQUETTI, M. H.; GOUVEIA, N. **Conceitos e derivação de valores de referência para biomonitorização humana de contaminantes ambientais**. Rev. Panam Salud Publica. 2010; 27(1): 74-9.

LAN, Z.; PENG, D.; GUO, C.; YANG, C.; DANG, Z. Application of cellulase for the modification of corn stalk: **leading to oil sorption**. Bioresource Technology, v. 137, 2013.

LEE, B. G.; HAN, J. S.; ROWELL, R. M. **Oil sorption by lignocellulosic fiber: Kenaf properties, processing and products**. Mississipi State. Mississipi State University, Ag & Bio Engineering, pag. 423-433, 1999.

LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X.; HELENO, F. F.; AFONSO, R. J. C. F. **Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida**. Química Nova. Vol. 33, nº 2, 2010.

LIMA, M. V.; DIAS, B. D.; MILANELLI, J. C. C. **Mapeamento da sensibilidade ambiental a derrames de óleo em Ilhabela, São Paulo**. Revista Brasileira de Cartografia, nº 60/02, 2008.

LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. **Fibras nanoporosas de poliestireno aplicadas para limpeza de derramamentos de petróleo**. Marine Pollution Bulletin, volume 64, n. 2, fevereiro, 2012.

LIU, X. **Integrated modeling of oil spill response strategies: a coastal management case study**. Environmental Science e Policy. Nº 13, pg. 415-422, 2010.

LUNA, D. Mancha de petróleo do acidente da Chevron. Folha de São Paulo, 2011. Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/mercado/1011960-mancha-de-petroleo-de-acidente-da-chevron-diminui-para-1-km.shtml>>. Acessado em janeiro de 2014.

MAITI, S.; MISHRA, I.; BHATTACHARYA, S.; JOSHI, J. A remoção de óleo de emulsão de óleo em água utilizando um leito fixo de resina comercial. **Colloids and Surfaces A: físico-químico**. Aspectos de Engenharia, v. 389, 2011.

MARTINS, J. V. B. Innovation et organization: les cas de l'industrie des polymers. L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Tese de Doutorado, Paris, 1994.

MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A.F.; WEI, Q. F.; YANG, R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 6, 2003.

MICHEL, J.; CHRISTOPHERSON, S.; WHIPPLE, F. Mechanical Protection Guidelines. **Developing shoreline protection strategies**. Disponível em <<http://response.restoration.noaa.gov/oilaid>>. Acessado em março de 2014.

MOORE, E. P. Polypropylene Handbook. Hanser Publishers, 1996.

NFH. **Nonwoven Fabrics Handbook**. Disponível em <http://www.engr.utk.edu/~mse/Textiles/Introduction%20to%20Nonwovens_0503.htm>. Acessado em junho de 2014.

NOBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. Departamento de Engenharia Química, UFRN, PRH 14, ANP, Natal, 2001.

NUNES, D. G.; LEÓN, A. T.; RUBIO, J. Inovação na remoção de contaminantes em adsorventes e reator não convencionais. Disponível em <www.lapes.ufrgs.br/laboratórios/latm/ltm.html>. Acessado em janeiro de 2014.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação do óleo por gás dissolvido**. Dissertação de Mestrado em Engenharia. COPPE/UFRJ, 120p. Rio de Janeiro, 1995.

PEROTTA, L. **Avaliação de diferentes tipos de recheios em colunas de adsorção para purificação da águas oleosas**. Relatório final de estágio e PIBIC, UFPR, Curitiba, 2009.

PETROBRAS. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/oxisto_reservas.asp>. Acessado em janeiro de 2015.

PETROBRAS. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/oxisto_reservas.asp>. Acessado em dezembro de 2013.

PIMENTEL, P. M.; SILVA JR, C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. **Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

PIROOZ, M. D.; AGHAJANLOO, K. **The Simulation of the oil weathering processes in marine environment**. In: International Conference on Environmental and Computer Science. Singapura, 2011.

POTTER, M. C.; WIGGERT, D. C. **Mecânica dos fluidos**. São Paulo: Cengage Learning, 2004.

RAJAKOVIC-ONGNJANOVIC, V.; ALEKSIC, G.; RAJAKOVIC, L. J. **Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials**. Journal of Hazardous Materials, nº 154, pag. 558-563, 2008.

RAMALHO, J. B. V. S. Curso básico de processamento de petróleo: **Tratamento de água oleosa**. RPSE/DIROL/SEPET. Rio de Janeiro, 1992.

RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. **Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers**. Journal of Hazardous Materials, volume 186, 2011.

RETHWISCH, D, G.; CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering: an introduction**. EUA, Wiley, 2010.

RI. Relatório Interno de vendas de resíduos gerados na empresa. Acessado em junho de 2015.

RIBEIRO, T. H. **Sorção de petróleo na biomassa seca do macrófito aquático *Salvinia Herzogii dela Sota***. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2000.

RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. A dried hydrophobic aquaphytes as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**. Vol. 8, p. 483-489, 2003.

RIOMUDAS. Disponível em <http://www.riomudas.com.br/pai_rosa.htm>. Acessado em setembro de 2013.

ROSA, J. J.; RUBIO, J. **The flocculation end flotation**. Process Minerals Engineering. 2004. In Press.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley, New York, 1984.

SANTOS, J.; SANTOS, L. P. **Avaliação de fibras de resíduos de Agave Azul como material sorvente para o setor de petróleo**. Relatório final PIBIC. UFPR, Curitiba, 2008.

SANTOS, M. M.; MATAI, P. H. L. S. **A importância da industrialização do xisto brasileiro frente ao cenário energético mundial**. Mineração. pg. 673-678, Ouro Preto, 2010.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Tese de Doutorado, UNICAMP, 204p., Campinas, 2002.

SCHMENK, B.; MIEZ-MEYER, R.; STEFFENS, M.; WULFHORST, B.; GLEIXNER, G. **Polypropylene fibre table**. Chemical Fibers International, pag. 233-253, 2000.

SEBASTIÃO, P.; GUEDES, S. C. Modeling the fate of oil spills at Sea. **Spill Science & Technology Bulletin**, vol. 2, nº 2-3, pg. 121-131, 1995.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. Prentice Hall: New Jersey, 2000.

SHENKMANN, L.; STOKSTAD, E. **Gulf oil disaster**. AAAS, vol. 328, pg. 1214-125, jun. 2010.

SHOEMAKER, J. **Moldflow design guide: a resource for plastics engineers**. Munique: Hanser, 2006.

SILVA, P. K. L.; **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, UFRN/PPEGQ, 104p. Rio Grande do Norte, 2008.

SINGH, V. Crude oil sorption by raw cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, 2013.

SOKKER, H. H.; EL-SAWY, N. M.; HASSAN, M. A.; EL-ANADOULI, B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 359-365, 2011.

SRINIVASA, A. V.; WILHELM, W. E. **A procedure for optimizing tactical response in oil spill clean up operations.** European Journal of Operational Research. Vol. 102, pg. 554-574, 1997.

TANOBE, Valcineide Oliveira de Andrade. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor de petróleo.** Tese de doutorado, UFPR, 2007, 131p.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOUMAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. **Desalination**. vol. 140, 259-264, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Editora Interciência e Petrobrás. Rio de Janeiro, 271p., 2001.

TOYODA, M.; INAGAKI, M. **Sorção e recuperação de óleos pesados utilizando grafite esfoliado.** Spill Science & Technology Bulletin, volume 8, 2003.

TURNES, S. R. Introdução à combustão: **conceitos e aplicações.** Porto Alegre: McGraw Hill, 2013.

VAN DYCK, K. **Fundamentals of Petroleum.** 4st Ed., Petroleum Extension Service, 359p. Austin, 1997.

ZARO, M. **Avaliação dos processos de sorção de óleos em mantas não tecidas de PP.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, UCS/PPGEPT, 103p. Rio Grande do Sul, 2014.

ZAPORSKI, J.; RIBEIRO, M. C. M.; MONTENEGRO, R. S. P.; MELO, K. C. de. A. **Polipropileno,** 1996. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>. Acessado em janeiro de 2015.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. **Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview.** Separation and Purification Technology, pg. 51-63, 2013.

WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 780-783, 2012.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanuts a low-cost biosorbent.** Desalination, nº 265, pag. 126-134, 2011.

WU, J.; WANG. N.; WANG, L.; DONG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, L. **Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity.** Applied Materials & Interfaces, volume4, n. 6, 2012.